JUL 28 1933

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BERNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, CORNU-Göttingen, CORNU-Utrecht, DEBYE-Leipzig, F. G. DONNAN-London, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Genève, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lyon, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Karlsruhe, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDE-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Graz, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RABINOWITSCH-Berlin, REINFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-München, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SPONER-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · F. SIMON

166. BAND, 3. HEFT

MIT 34 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1933

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Seite

R. Signer und *H. Gross*, Über die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide. 62. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 33) 161

Alfred Schulze, Über strukturelle Besonderheiten beim Wismut und Antimon. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 2. 5. 33) 188

S. E. Bresler, *J. B. Chariton*, *B. A. Talmud* und *D. L. Talmud*, Solvatation der Molekeln und die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 33) 195

Otto Schmidt, Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren? 6. Mitteilung über Reaktionsmechanismus. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 4. 33) 209

J. R. Katz und *J. C. Derksen*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XII. Über die Umwandlung von Stärkepräparaten mit Kartoffelstärkespektrum (*B*-Spektrum) in solche mit Weizenstärkespektrum (*A*-Spektrum) und umgekehrt. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 10. 32) 228

Aufruf der „VAN'T HOFF-Stiftung" 234

Bücherschau.

A. EUCKEN und M. JAKOB, Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden. Bd. I und II 235

OTTO LIESCHE, Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie 238

CLAUS CLUSIUS, Kettenreaktionen 239

MICHAEL POLANYI, Atomic Reactions 240

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Fr. Hein und *H. Pauling*, Leitfähigkeit und Zustand von Elektrolyten in Metallalkylen. (Eingegangen am 6. 6. 33.)

J. R. Katz und *Th. B. van Italie*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XIII. Die Verkleisterung verschiedener nativer Stärkearten mit viel Wasser vergleichend untersucht. (Eingegangen am 9. 6. 33.)

A. Kruis und *W. Geffcken*, Eine Drehkammer zur interferometrischen Bestimmung der Brechungsindices von Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 8. 6. 33.)

Harald Nilsson und *Lennart Smith*, Die Bildungsweise der Chlorhydrine. IV. Mitteilung: Einige höhere Homologen des Äthylenchlorhydrins. (Eingegangen am 12. 6. 33.)

St. v. Náray-Szabó und *Zoltán Szabó*, Untersuchungen zur Elektrochemie der komplexen Cuprohalogenanionen. (Eingegangen am 23. 6. 33.)

Eric Larsson, Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 33.)

Hans Fromherz und *Kun-Hou-Lih*, Spektroskopische Untersuchungen der Dissoziationsverhältnisse von Quecksilberhalogeniden in Lösung. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 33.)

W. Böttger und *B. M. Schell*, Beitrag zur potentiometrischen Silber-Halogen-Titration mit indifferenten Elektroden. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 33.)

Bruno Blaser, Die Einwirkung von Salpetersäure auf Unterphosphorsäure. (Eingegangen am 24. 6. 33.)

Bruno Blaser, Mehrbasische Säuren als Katalysatoren für die Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch phosphorige Säure. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 33.)

Über die Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen der Molekülkolloide.

83. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1]).

Von

R. Signer und H. Gross.

(Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 33.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, welche die Strömungsdoppelbrechung sehr verdünnter Lösungen von hochpolymeren Substanzen zu messen gestattet. Es werden Messergebnisse an Polystyrolen und Nitrocellulosen mitgeteilt und im Zusammenhang mit den viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichten und im Hinblick auf theoretische Ansätze diskutiert.

In einer früheren Arbeit[2]) wurde über die Strömungsdoppelbrechung verschiedener Molekülkolloide in Lösung berichtet und aus den optischen Effekten in Anlehnung an Versuche von VORLÄNDER[3]) an niedermolekularen organischen Stoffen und den Ergebnissen der FREUNDLICHschen Schule am Vanadinpentoxyd[4]) der Schluss gezogen, dass die damals untersuchten Systeme in Lösung langgestreckte Fadenmoleküle mit optischer Eigenanisotropie enthalten, die beim Strömen orientiert werden. Weiterhin ergaben sich Andeutungen, dass bei polymerhomologen Stoffen gewisse Beziehungen zwischen den beiden messbaren Daten der Strömungsdoppelbrechung (Auslöschwinkel und Stärke der Doppelbrechung) und der Teilchenlänge bestehen. Diese lauten qualitativ ausgedrückt etwa folgendermassen:

1. Gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Glieder einer polymerhomologen Reihe zeigen bei demselben Strömungsgefälle eine um so stärkere Doppelbrechung, je beträchtlicher die auf anderem Wege ermittelte Molekülgrösse ist.

2. Der Auslöschwinkel liegt bei einem bestimmten Gefälle in dem Intervall 45° bis 90° um so näher bei 90°, je grösser die Moleküle sind[5]).

---

[1]) 82. Mitteilung vgl. H. STAUDINGER und R. C. BAUER, Helv. chim. Acta 15, 111. 1933. [2]) Z. physikal. Ch. (A) 150, 257. 1930. [3]) VORLÄNDER, Z. physikal. Ch. 118, 1. 1925. [4]) Z. physikal. Ch. 98, 293. 1921. 114, 161. 1925. [5]) Vgl. auch G. BOEHM und R. SIGNER, Helv. chim. Acta 14, 1370. 1931.

Bei dem Interesse, das der Frage nach der Teilchengrösse solcher Systeme zukommt, schien es uns wichtig, die Kenntnis dieser Beziehungen zu vertiefen. Dabei folgt aus den STAUDINGERschen Beobachtungen[1]), dass viel verdünntere Lösungen untersucht werden mussten, wenn einfache Verhältnisse erwartet werden sollten[2]). Die in der ersten Arbeit gemessenen Systeme waren typische Gellösungen[3]), bei denen sich die Fadenmoleküle in ihren Bewegungen stark störe Um ins gewünschte Gebiet der Sollösungen zu gelangen, mussten d optischen Messungen an Lösungen mit mehr als zehnmal kleineren Konzentrationen durchgeführt werden, was eine weitgehende Verfeinerung der Apparatur erforderte.

Apparatur.

Zur möglichst genauen Bestimmung kleiner Gangunterschiede wurde das frühere spektroskopische Messverfahren durch die Verwendung eines Kompensators ersetzt. Trotz dieser Verfeinerung war es wünschbar, die optischen Effekte zu verstärken. Eine Möglichkeit dazu lag in der Erhöhung der Schichtdicke der Flüssigkeit. Auf dieses von VORLÄNDER[4]) bei der Benutzung eines Apparates von 1 m Länge weitgehend ausgenutzte Prinzip wurde von uns aus verschiedenen, hier nicht näher zu erläuternden Gründen verzichtet. Dagegen wurden die optischen Effekte durch erhebliche Erhöhung des Strömungsgefälles verstärkt. Diesem Verfahren ist durch den Übergang der laminaren in die turbulente Strömung eine obere Grenze gesetzt. Für den Eintritt der Turbulenz im Zylinderapparat hat G. I. TAYLOR[5]) eine Beziehung theoretisch abgeleitet und experimentell verifiziert. Es war von einem gewissen Interesse, festzustellen, wie sich der Eintritt der Turbulenz in einer Flüssigkeit mit Strömungsanisotropie äussert und weiterhin, ob die TAYLORsche Beziehung auch auf diesem Wege bestätigt werden konnte. Diesbezügliche Versuche wurden mit

---

[1]) Vgl. H. STAUDINGER, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 391. 1931. Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 267. 1932. Ferner: Die hochmolekularen Verbindungen, S. 32, Berlin 1932. Im folgenden als „Buch" bezeichnet. [2]) Ohne Berücksichtigung dieses Sachverhaltes hat W. KUHN in Anlehnung an die erste Untersuchung an konzentrierten Lösungen theoretische Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Strömungsdoppelbrechung und Teilchendimensionen angestellt. Eine Kritik der KUHNschen Formeln auf Grund der Messungen an verdünnten Lösungen findet sich in den Abschn. D und E (S. 182 und 183) dieser Arbeit. [3]) Vgl. STAUDINGER, Buch, S. 131. Z. physikal. Ch. (A) **153**, 391. 1931. [4]) D. VORLÄNDER, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 47. 1931. [5]) G. I. TAYLOR, Phil. Trans. (A) **223**, 289. 1923.

dem früher verwendeten Zylinderapparat und verschiedenen Stoffen ausgeführt. Wie aus Fig. 1 zu sehen ist, welche die Doppelbrechung eines Polystyrols in Tetralin bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit des Gefälles wiedergibt, äussert sich die Turbulenz in einem Abfall der vorher mit dem Gefälle linear ansteigenden Doppelbrechungswerte.

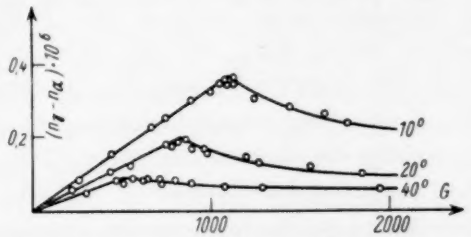

Fig. 1. Doppelbrechung einer 0·75 mol. hemikolloiden Polystyrollösung in Tetralin im Gebiet laminarer und turbulenter Strömung bei 10°, 20° und 40°.

Für den Eintritt der Turbulenz gilt nach TAYLOR die Beziehung:

$$\frac{\eta}{d} \sim \Omega,$$

in der η und d die Viscosität bzw. die Dichte der Lösung und Ω die Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders bedeuten. Diese Beziehung wurde durch unsere Messungen gut bestätigt.

Tabelle 1. Eintritt der Turbulenz.

Substanz	c [1]	$t°$	τ_{abs}	$\frac{\eta}{d}$	G	$\frac{\eta}{d} \cdot \frac{1}{G} \cdot 10^4$
Polystyrol in Tetralin	1·0	20	0·393	0·406	1560	2·6
	0·75	10	0·309	0·315	1120	2·8
	0·75	20	0·229	0·236	845	2·8
	0·5	10	0·159	0·162	600	2·7
	0·75	40	0·149	0·157	560	2·8
	0·5	20	0·126	0·130	465	2·8
Ölsäure	100 %	25	0·30	0·337	1160	2·9
Polyäthylenoxyd in Dioxan	2·0	20	0·143	0·138	530	2·6
	1·5	20	0·0904	0·0873	320	2·7
	1·0	20	0·0507	0·0490	195	2·5
	0·4	20	0·0246	0·0238	79	3·0

Die Tabelle 1 enthält die $\frac{\eta}{d}$-Werte sowie das zu der Winkelgeschwindigkeit proportionale Strömungsgefälle G, bei dem der

[1] Über die Konzentrationsangaben siehe Anm. 5, S. 166.

Abfall der Doppelbrechungswerte eintritt. Die Tabelle zeigt in der letzten Kolonne, dass der Quotient aus $\frac{\eta}{d}$ und G für die verschiedenen Systeme konstant ist.

Eine für die Konstruktion einer neuen Apparatur wichtige Folgerung aus der erwähnten Arbeit von TAYLOR ist die, dass durch Verkleinerung des Zwischenraumes zwischen den Zylindern die Umdrehungszahl erhöht werden kann, ehe die Turbulenz eintritt. Dem neuen Apparat wurden folgende Dimensionen gegeben:

R_i = Radius des Innenzylinders = 2·47 cm
H_a = Höhe des Aussenzylinders = 4·62 „
H_i = Höhe des Innenzylinders = 4·56 „

Der zur Berechnung des Strömungsgefälles genau zu ermittelnde Zylinderzwischenraum $R_a - R_i$ wurde bei zusammengesetzter Apparatur okular-mikrometrisch gemessen und ergab sich zu 0·0252 cm.

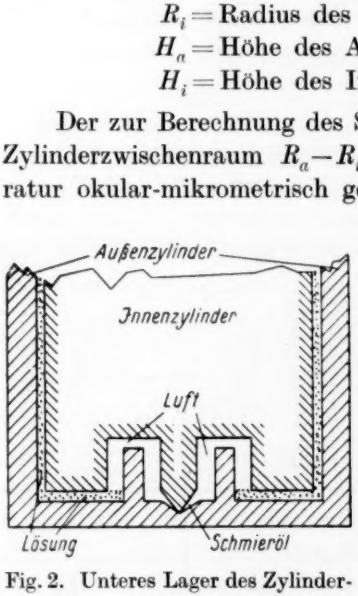

Fig. 2. Unteres Lager des Zylinderapparates. Taucherglockenkonstruktion, welche die Berührung der Lösung mit den reibenden Teilen ausschliesst.

Die direkte Lagerung des rotierenden Zylinders in Boden und Deckel des Hohlzylinders, wie bei der früheren Apparatur unter Verwendung der optisch zu untersuchenden Flüssigkeit als schmierendem Medium, erwies sich bei den verdünnten Lösungen mit kleiner Viscosität als gänzlich unmöglich. Die Lager gaben in kurzer Zeit kleinste Mengen kolloider Metallteilchen ab, welche die Strömungsdoppelbrechung der Lösung beträchtlich beeinflussten. Dieser Übelstand konnte vollkommen beseitigt werden durch eine Lagerkonstruktion, welche die Berührung der beweglichen Teile mit der Flüssigkeit umging. Sie ist für das untere Lager in Fig. 2 schematisch wiedergegeben.

Besondere Sorgfalt musste bei dem kleinen Zylinderzwischenraum auf genaue Dimensionierung des Apparates verwendet werden, ebenso mussten spezielle Vorrichtungen zu seiner Zentrierung auf dem Tisch des Polarisationsmikroskops angebracht werden[1]). Die Messung der

[1]) Die Apparatur wurde von Herrn Eder, Mechaniker am Physiko-chemischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt. Wir sind Herrn Eder sowohl für die

Doppelbrechung erfolgte mit einem elliptischen Kompensator (Messverfahren nach SÉNARMONT) unter Verwendung von monochromatischem Licht (Wellenlänge 506 $\mu\mu$), wobei das Mikroskop auf das obere Ende der Zylinder scharf eingestellt wurde.

Über die Fehlerquellen der Messungen sei folgendes gesagt. Bei der Verwendung eines Okulars nach WRIGHT mit Halbschattenkeil nach MACÉ DE LÉPINAY[1]) liess sich die Drehung des mit Nonius-teilung versehenen Analysators auf $\pm 0{\cdot}1°$ reproduzieren, was bei unserer Apparatur einer Fehlerquelle in den Doppelbrechungswerten $n_\gamma - n_a$ von $0{\cdot}006 \cdot 10^{-6}$ entspricht. Die Einzelmessung einer Lösung von der Doppelbrechung $n_\gamma - n_a = 0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ ist also mit einem Fehler von etwa 6% behaftet, der sich mit zunehmender bzw. abnehmender Doppelbrechung proportional verkleinert bzw. vergrössert. Durch Ausführung mehrerer Messungen an derselben Lösung unter Variation der Umdrehungszahl und Mittelung der Werte wurde die Fehlergrenze in bezug auf die optische Grösse weitgehend verringert. Die Messung der Umdrehungszahl des inneren Zylinders war bei kleinen Werten genauer als bei grossen. Der Fehler betrug bei 30 Umdrehungen pro Sekunde höchstens 5%[2]). Statt der Umdrehungszahl des inneren Zylinders wird im folgenden ausschliesslich das Geschwindigkeitsgefälle G angegeben. G kann bei dem sehr geringen Zylinderzwischenraum mit genügender Genauigkeit im ganzen Raum als konstant und folgender Formel genügend angesehen werden:

$$G = \frac{\Omega \cdot R_i}{R_a - R_i}.$$

Aus der effektiven Geschwindigkeitsverteilung, die durch folgende Formel

$$V = \frac{R_i^2 \cdot \Omega}{R_i^2 - R_a^2} \cdot \frac{r^2 - R_a^2}{r}$$

dargestellt wird, in der V die Geschwindigkeit an einer Stelle mit dem Abstand r von der Rotationsachse bedeutet, ergibt sich, dass das Gefälle

$$G = \frac{dV}{dr} = \frac{R_i^2 \cdot \Omega}{R_i^2 - R_a^2}\left(1 + \frac{R_a^2}{r^2}\right)$$

---

sorgfältige Ausführung wie für manche wertvolle Anregung bei der Konstruktion sehr dankbar.

[1]) Für die freundliche Überlassung dieses Apparates sind wir Herrn Geh. Rat FRIEDRICH RINNE sehr zu Dank verpflichtet. [2]) Bei sehr grossen Umdrehungszahlen von 30 bis 60 pro Sekunde dürfte die angestrebte Temperaturkonstanz von $20 \pm 1°$ nicht mehr ganz gewährleistet gewesen sein, trotzdem durch einen Mantel des Aussenzylinders dauernd entsprechend temperiertes Wasser floss.

in unserem Apparat beim Innenzylinder seinen Maximalwert von $98{\cdot}7 \cdot \Omega$ und beim äusseren Zylinder seinen Minimalwert von $97{\cdot}7 \cdot \Omega$ besitzt. Das mittlere Gefälle nach der Formel $G = \frac{R_i \cdot \Omega}{R_a - R_i}$ ist dagegen $98{\cdot}0 \cdot \Omega$ und weicht also von den beiden Extremen nur sehr wenig ab.

Die Genauigkeit der Messung des Auslöschwinkels nimmt mit der Stärke der Doppelbrechung proportional zu. Für $n_\gamma - n_\alpha = 0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ beträgt der Messfehler etwa $\pm 2°$.

Versuchsergebnisse.

Zu den Messungen wurden zwei Reihen polymerhomologer Stoffe verwendet, nämlich Polystyrole[1]) und Nitrocellulosen. Weiterhin wurden einige Beobachtungen an reinem und verschieden stark verdünntem Ölsäureäthylester angestellt, um die Verbindung der Erscheinungen polymerer Stoffe in Lösung mit den Strömungsdoppelbrechungs-Phänomenen einheitlicher niedermolekularer Substanzen zu gewinnen. Die einzelnen Polystyrole waren weitgehend fraktioniert, um möglichste Einheitlichkeit der Molekülgrössen zu erhalten[2]). Die hier untersuchten Cellulosepräparate sind identisch mit den von Staudinger und Haas hergestellten und an anderer Stelle beschriebenen[3]).

Hemikolloide Polystyrole.

Ein sehr einfaches optisches Verhalten zeigen die hemikolloiden[4]) Polystyrole. Für die höchstmolekulare hier untersuchte Fraktion dieser Hemikolloide ist die Abhängigkeit der Doppelbrechung von Strömungsgefälle und Konzentration[5]) in Fig. 3 wiedergegeben (Lösungsmittel Cyclohexanon).

Sie lässt für jede Konzentration die Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Gefälle erkennen. Es kann also die Doppelbrechungsstärke jeder Lösung durch den Ausdruck $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ (Doppelbrechung beim Gefälle 1) charakterisiert werden.

---

[1]) Über Polystyrole vgl. z. B. H. Staudinger und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 241. 1929. H. Staudinger und W. Heuer, Buch, S. 157. [2]) Über die Einheitlichkeit der Fraktionen vgl. eine demnächst erscheinende Publikation: Über das Verhalten der Polystyrole in der Svedbergschen Ultrazentrifuge. [3]) Vgl. H. Staudinger und H. Haas, Buch, S. 498. [4]) H. Staudinger und W. Heuer, Buch, S. 158. [5]) Die Konzentration wird auch hier in Grundmolaritäten angegeben. $c = 1$ bedeutet bei Polystyrolen 104 g im Liter, bei Nitrocellulosen 297 g im Liter.

Der Auslöschwinkel[1]) ist für die gleiche Fraktion ebenfalls in Abhängigkeit von Konzentration und Gefälle in Fig. 4 wiedergegeben. Man sieht, dass verdünnte Lösungen (unter 0·1 mol.) den vom Gefälle unabhängigen Auslöschwinkel von 135° ergeben, und dass auch konzentrierte Lösungen bei hohen Gefällen nur kleine Abweichungen davon aufweisen. Die niedriger molekularen hemikolloiden Polystyrole, von denen weitere fünf in gleicher Weise untersucht wurden, zeigen ebenfalls in allen Konzentrationen einen linearen Anstieg mit dem Gefälle, während der Auslöschwinkel immer 135° beträgt. Die Messergebnisse aller sechs Stoffe sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält den für Sollösungen konstanten Aus-

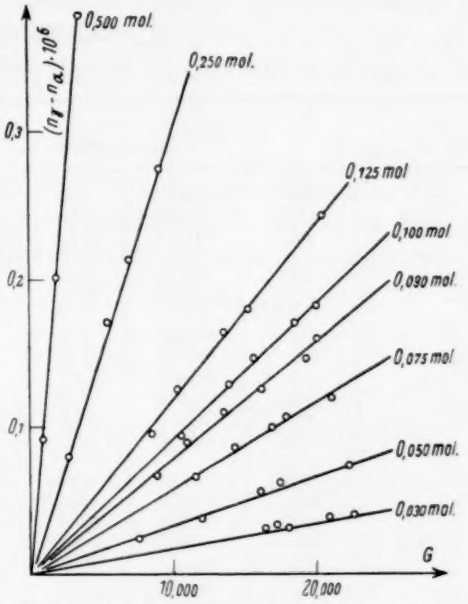

Fig. 3. Strömungsdoppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen des hemikolloiden Polystyrols $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0} = 5{\cdot}6$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Cyclohexanon.

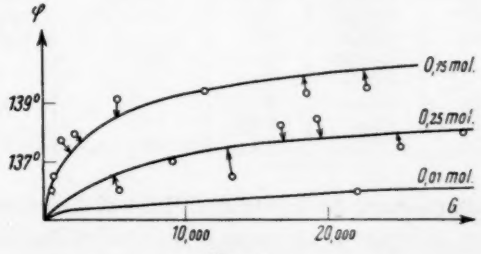

Fig. 4.
Auslöschwinkel verschieden konzentrierter Lösungen des hemikolloiden Polystyrols mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0} = 5{\cdot}6$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Cyclohexanon.

[1]) Die Definition des Auslöschwinkels erfolgt hier analog wie in der ersten Arbeit (vgl. Z. physikal. Ch. [A] **150**, 257. 1930). φ zwischen 45° und 90° bedeutet also positive, φ zwischen 135° und 180° negative Doppelbrechung in der Zugrichtung.

druck $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$, der nach STAUDINGER ein Mass für das Molekulargewicht einer Fraktion darstellt.

Tabelle 2.

Niedermolekulare Polystyrole in Cyclohexanon.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	c	η_{abs}	η_{sp}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}\cdot 10^{10}$	φ in Grad	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G\cdot\eta\cdot c}\cdot 10^{10}$
0·6	0·5	0·0298	0·33	0·0388	135	2,60
	0·75	0·0388	0·73	0·0736	135	2·53
	1·0	0·0475	1·12	0·121	135	2·55
1·0	0·4	0·0314	0·40	0·050	135	4·00
	0·75	0·0428	0·91	0·125	135	3·90
1·6	0·2	0·0298	0·33	0·0413	135	6·93
	0·4	0·0395	0·76	0·113	135	7·15
	0·5	0·0451	1·01	0·165	135	7·31
	0·55	0·0484	1·16	0·190	135	7·13
	0·6	0·0518	1·31	0·230	135	7·40
	0·75	0·0627	1·80	0·302	135	6·43
2·2	0·125	0·0288	0·28	0·0378	135	10·7
	0·2	0·0330	0·48	0·0742	135	11·2
	0·25	0·0363	0·62	0·0990	135	10·9
	0·3	0·0403	0·80	0·137	135	11·3
	0·35	0·0438	0·96	0·163	135	10·6
	0·5	0·0567	1·53	0·268	135	9·45
	1·0	0·126	4·55	0·959	135	7·61
2·7	0·1	0·0284	0·27	0·0381	135	13·4
	0·2	0·0357	0·59	0·0886	135	12·4
	0·3	0·0440	0·96	0·165	135	12·5
5·6	0·03	0·0261	0·17	0·0182	135	23·3
	0·05	0·0287	0·28	0·0353	135	24·6
	0·075	0·0325	0·45	0·0582	135	23·9
	0·09	0·0348	0·55	0·0790	135	25·2
	0·1	0·0364	0·63	0·0910		25·0
	0·125	0·0408	0·82	0·123		24·4
	0·25	0·0668	1·98	0·312	Fig. 4	18·7
	0·5	0·146	5·50	1·08		14·8
	0·75	0·279	11·4	2·34		11·2

Tabelle 3. Doppelbrechung und Viscosität einer 0·75 mol. hemikolloiden Polystyrollösung in Tetralin bei verschiedenen Temperaturen.

t^0	η_{abs}	η_{sp}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}\cdot 10^{10}$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G\cdot\eta}\cdot 10^{10}$
10	0·309	10·2	3·30	10·7
20	0·229	9·51	2·38	10·4
40	0·149	8·66	1·58	10·6

Bei einem weiteren hemikolloiden Polystyrol wurde in konzentrierter Lösung die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung in Tetralin noch im früher beschriebenen Apparat unter Verwendung weissen Lichtes untersucht und gefunden, dass ein Parallelgehen der Doppelbrechung mit der Viscosität vorliegt, wie aus der Tabelle 3 hervorgeht (vgl. Fig. 1, S. 163).

Eukolloide Polystyrole.

Viel komplizierter ist das optische Verhalten der eukolloiden Polystyrole, von denen zwei Fraktionen gleichfalls in Cyclohexanon untersucht wurden. Die Doppelbrechung ist für die höhermolekulare Sub-

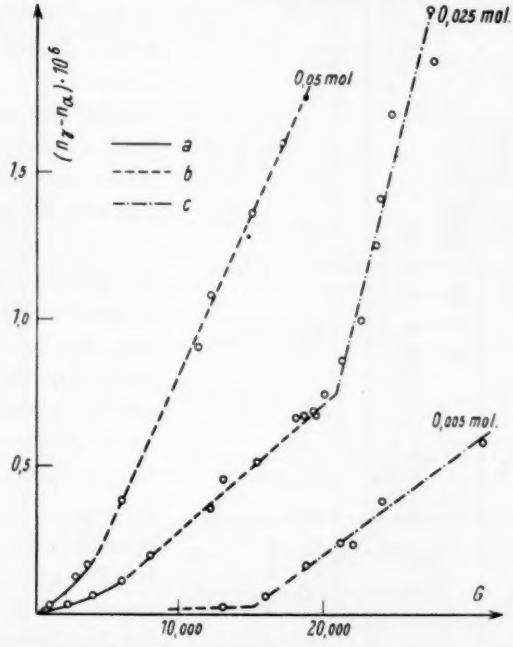

Fig. 5. Strömungsdoppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen des eukolloiden Polystyrols mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0} = 34$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Cyclohexanon.

stanz als Beispiel in Abhängigkeit des Gefälles für drei Konzentrationen in Fig. 5 wiedergegeben. Die Kurve der 0·025 mol. Lösungen zeigt drei verschiedene Teile. Bis zum Gefälle 7000 steigt die Doppelbrechung stärker als proportional zum Gefälle (Kurvenstück *a*). Über

7000 liegen zwei lineare Stücke b und c mit den Neigungswinkeln $\frac{\Delta(n_\gamma - n_\alpha)}{\Delta G} = 0{\cdot}42 \cdot 10^{-10}$ für b und $2{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$ für c. Bei einer Variation der Konzentration nach oben und unten bleibt der Charakter des Doppelbrechungsanstieges erhalten, der Schnittpunkt der linearen Stücke b und c ändert dabei seine beiden Koordinaten, ebenso sind die Ausdrücke $\frac{\Delta(n_\gamma - n_\alpha)}{\Delta G}$ für beide Kurvenstücke von der Konzentration abhängig. Um die Figur nicht zu überlasten, sind die der 0·025 mol. Lösung benachbarten Kurven nicht eingetragen, dagegen finden sich in der Tabelle 4 die Neigungswinkel der Kurvenzüge b und c, und die Koordinaten des Schnittpunktes für alle Konzentrationen.

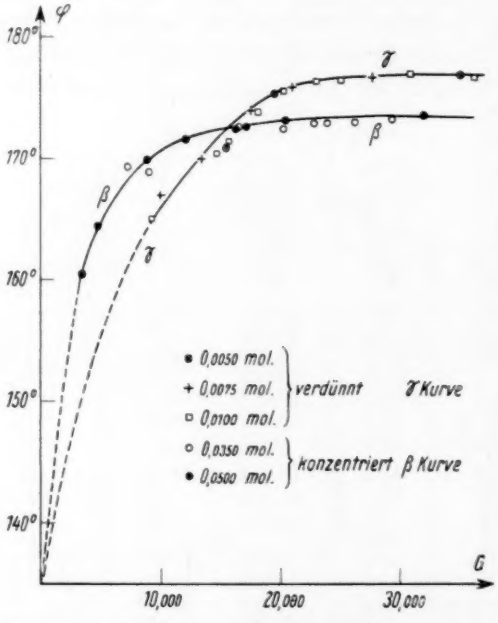

Fig. 6. Auslöschwinkel verdünnter und konzentrierter Lösungen des Polystyrols mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0} = 34$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Cyclohexanon.

Bei ganz geringen Konzentrationen sind die Doppelbrechungswerte für den Kurvenzug a und b zu klein, um hinreichend genau gemessen werden zu können, wie aus der Kurve für die 0·005 mol. Lösung der Fig. 5 zu sehen ist. Bei sehr konzentrierten Lösungen liegt dagegen das Kurvenstück c bei Gefällswerten, die mit unserer Apparatur nicht mehr zu verwirklichen waren.

Ebenso auffallend wie das Verhalten der Stärke der Doppelbrechung ist das des Auslöschwinkels in Abhängigkeit von Gefälle und Konzentration (Fig. 6). In erster Linie fällt auf, dass im Gegensatz zu den niedermolekularen Polystyrolen hier erhebliche Abweichungen von 135° auftreten. Den verschiedenen Kurvenstücken b entspricht unabhängig von der Konzentration im wesentlichen ein Kurvenzug für den Auslöschwinkel in Abhängigkeit des Gefälles (Kurve β der Fig. 6).

Tabelle 4. Polystyrol $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 34$ in Cyclohexanon.

c	η_{abs} bei $G = 10000$	η_{sp} bei $G = 10000$	$\frac{\Delta(n_\gamma - n_a)}{\Delta G} \cdot 10^{10}$		$\frac{\Delta(n_\gamma - n_a)}{\Delta G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$		Schnittpunkt b, c	
			b	c	b	c	$(n_\gamma - n_a) \cdot 10^6$	G
0·005	0·0260	0·17	nicht sicher zu ermitteln, sehr geringe Doppelbrech.	0·35	—	2700	—	—
0·0075	0·0275	0·24		0·57	—	2760	—	—
0·01	0·0292	0·32		0·80	—	2740	—	15000
0·015	0·0327	0·48	0·21	1·4	428	2850	0·30	17200
0·02	0·0368	0·68	0·31	1·98	422	2690	0·50	19400
0·025	0·0405	0·85	0·42	2·5	414	2470	0·78	21400
0·03	0·0450	1·05	0·59	2·9	437	2150	1·18	23200
0·035	0·0490	1·13	0·64	—	373 [1]	—	—	—
0·05	0·0610	1·77	1·13	—	371 [1]	—	—	—

Tabelle 5. Polystyrol $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 20$ in Cyclohexanon.

c	η_{abs} bei $G = 10000$	η_{sp} bei $G = 10000$	$\frac{\Delta(n_\gamma - n_a)}{\Delta G} \cdot 10^{10}$		φ			$\frac{\Delta(n_\gamma - n_a)}{\Delta G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$		Schnittpunkt b, c	
			b	c	10000	20000	30000	b	c	$(n_\gamma - n_a) \cdot 10^6$	G
0·01	0·0268	0·20	—	0·07	149°	160°	169°	—	261	—	—
0·025	0·0328	0·50	—	0·20		—		—	244	—	—
0·04	0·0402	0·83	0·17	0·41	diskontinuierliche Kurven analog wie bei Fig. 7.			106	255	0·26	18800
0·05	0·0452	1·07	0·26	0·58				115	257	0·43	20400
0·075	0·060	1·69	0·52	—	158°	165°	—	116	—	—	—

[1]) Wegen der starken Gefällsabhängigkeit der Viscosität kommt diesen Werten keine grosse Genauigkeit zu.

Ebenso existiert nur ein Kurvenzug des Winkels zu den Doppelbrechungskurven c (Kurve γ der Fig. 6). Bei den mittleren Konzentrationen, bei denen b und c im Messbereich liegen, zeigt sich beim Gefälle des Knickpunktes ein sprunghaftes Übergehen des Winkels von den Werten der β- zur γ-Kurve (Fig. 7).

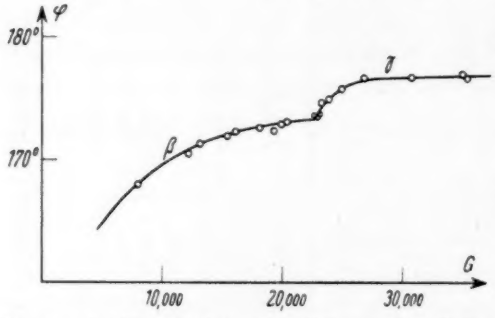

Fig. 7. Auslöschwinkel einer Lösung des Polystyrols mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 34$ mittlerer Konzentration in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Cyclohexanon.

Das niedriger molekulare Eupolystyrol zeigt, wie aus der Tabelle 5 zu sehen ist, ein ganz analoges Strömungsdoppelbrechungsverhalten.

Nitrocellulosen.

Bei den Nitrocellulosen zeigt sich im Doppelbrechungsverhalten der bei Polystyrolen beobachtete Unterschied zwischen Hemikolloiden und Eukolloiden nicht. Auch die hochmolekularen Stoffe zeigen bis zu mittleren Gefällen einen nahezu linearen Anstieg der Doppelbrechung. Nur bei sehr hohen Gefällswerten wird er etwas kleiner. Fig. 8 zeigt den Doppelbrechungsanstieg einer Nitrocellulose mittleren Molekulargewichtes in Butylacetat als Lösungsmittel bei starker Variation der Konzentration, während Fig. 9 das analoge Diagramm einer hochmolekularen Nitrocellulose für zwei Konzentrationen darstellt. Tabelle 6 enthält die entsprechenden Zahlenwerte, ergänzt durch die Messung einer dritten Substanz mit dazwischen

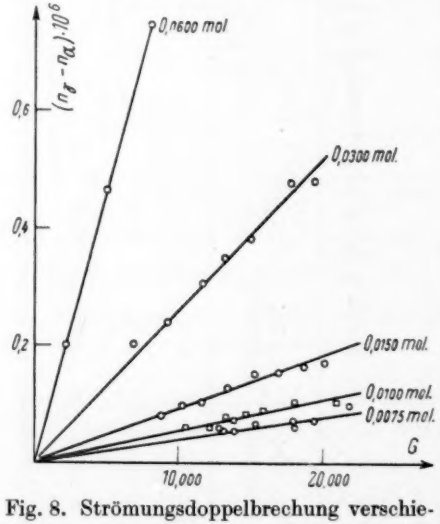

Fig. 8. Strömungsdoppelbrechung verschieden konzentrierter Lösungen der hemikolloiden Nitrocellulose mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 55$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Butylacetat.

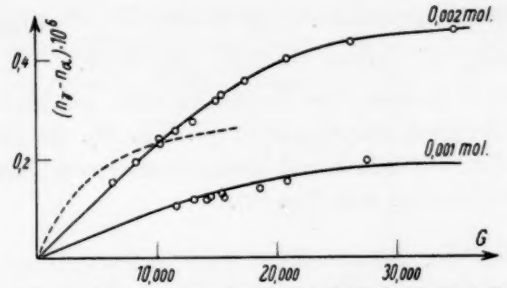

Fig. 9. Strömungsdoppelbrechung zweier verschieden konzentrierter Lösungen der eukolloiden Nitrocellulose mit $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 380$ in Abhängigkeit des Gefälles. Lösungsmittel: Butylacetat.

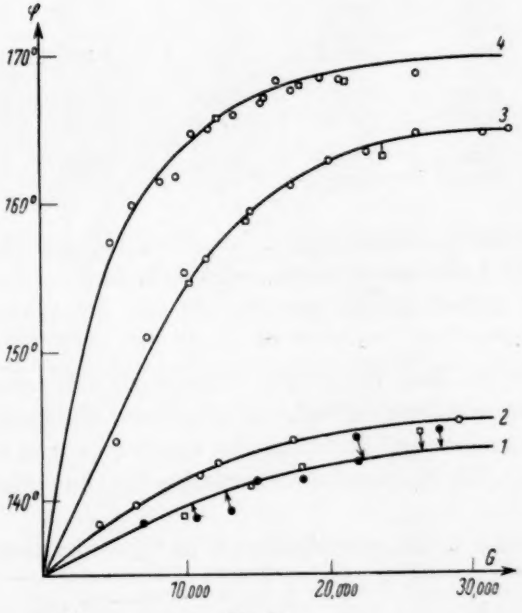

Fig. 10.

Auslöschwinkel dreier Nitrocellulosen in Butylacetat in Abhängigkeit des Gefälles.

Kurve 1: Nitrocellulose $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 55$; Konz. 0·010, 0·015 mol.

Kurve 2: Nitrocellulose $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 55$; „ 0·060 mol.

Kurve 3: Nitrocellulose $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 270$; „ 0·002, 0·004 mol.

Kurve 4: Nitrocellulose $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 380$; „ 0·001, 0·002 mol.

liegendem Molekulargewicht. Die Werte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ wurden aus dem linearen Anstieg bei kleinen Gefällen berechnet.

Auch das Verhalten des Auslöschwinkels ist einfacher, als bei den hochmolekularen Polystyrolen (vgl. Fig. 10). In grossen Verdünnungen ist der Auslöschwinkel konzentrationsunabhängig (vgl. die beiden oberen Kurven der Fig. 10).

Tabelle 6. Nitrocellulosen in Butylacetat.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	c	η_{abs}	η_{sp}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{10}$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$
55	0·0075	0·0106	0·41	0·0418	522
	0·01	0·0118	0·60	0·0566	480
	0·015	0·0147	0·95	0·0939	425
	0·03	0·0260	2·45	0·267	342
	0·06	0·0694	8·19	0·929	223
270	0·002	0·0116 [1]	0·54 [1]	0·073	3150
	0·004	0·0173 [1]	1·29 [1]	0·225	3250
380	0·001	0·0104 [1]	0·38 [1]	0·087	8370
	0·002	0·0133 [1]	0·77 [1]	0·23	8640

Bei der niedrigstmolekularen Substanz, bei der die Konzentration weitgehend verändert wurde, zeigt sich, dass bei hohen Konzentrationen die Abweichungen vom Winkel 135° beträchtlicher sind als bei geringen.

Eine grössere Zahl von polymerhomologen Nitrocellulosen wurde in einem zweiten Lösungsmittel, Cyclohexanon, untersucht. Das Verhalten ist im grossen und ganzen analog dem vorstehend beschriebenen in Butylacetat. Die Messergebnisse der Doppelbrechung sind in Tabelle 7

Tabelle 7. Nitrocellulosen in Cyclohexanon.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	c	η_{abs}	η_{sp}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{10}$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$
11	0·045	0·0332	0·49	0·221	148
17	0·035	0·0354	0·59	0·269	217
33	0·015	0·0333	0·50	0·299	599
55	0·01	0·0341	0·53	0·329	964
100	0·005	0·0330	0·49	0·353	2140
115	0·005	0·0350	0·57	0·441	2520
245	0·002	0·0305 [1]	0·49 [1]	0·440	7330

[1]) Bei einem mittleren Gefälle von 10000.

zusammengestellt, die Auslöschwinkel gibt Fig. 11 wieder. Die Kurven liegen bei kleinen Gefällen wesentlich höher als in Butylacetat, während sie bei grossen Gefällen identisch sind.

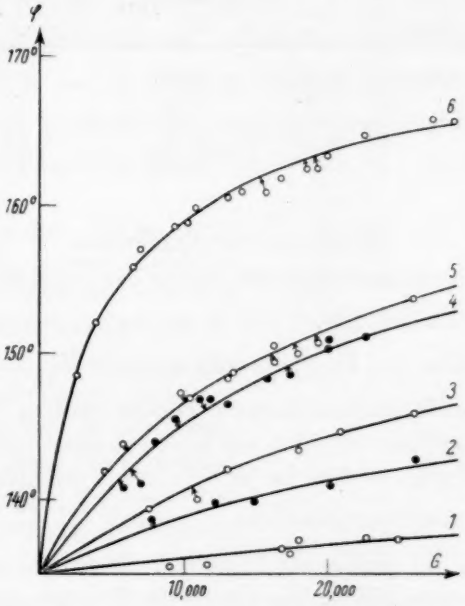

Fig. 11. Auslöschwinkel von sechs Nitrocellulosen verschiedenen Molekulargewichtes in Cyclohexanon in Abhängigkeit des Gefälles.

Kurve 1: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 17$; Konz. 0·035 mol.

Kurve 2: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 33$; „ 0·015 „

Kurve 3: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 55$; „ 0·010 „

Kurve 4: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 100$; „ 0·005 „

Kurve 5: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 115$; „ 0·005 „

Kurve 6: $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 245$; „ 0·002 „

Ölsäureäthylester.

Die Tabelle 8 gibt die Doppelbrechungswerte von Ölsäureester in verschiedenen Verdünnungen in Cyclohexanon wieder. Der Auslöschwinkel war 45°, unabhängig von Konzentration und Gefälle.

Tabelle 8.

Doppelbrechung von Ölsäureester in Cyclohexanon.

c (Mole pro Liter)	η_{abs}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{10}$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$
2·8 (100 %)	0·0703	0·325	1·6
2·5	0·0600	0·202	1·4
2·0	0·0472	0·123	1·3
1·5	0·0380	0·0841	1·5
1·0	0·0311	0·0546	1·7

Diskussion der Ergebnisse.

A. Die Konzentrationsabhängigkeit der Doppelbrechung.

Aus den Tabellen 2, 6, 7 und 8 des vorhergehenden Abschnittes ist zu sehen, dass die Doppelbrechungswerte $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ einer Substanz mit wachsender Konzentration rasch grösser werden. Der Anstieg erfolgt proportional dem Produkt aus Konzentration und absoluter Viscosität η der Lösung, so dass für jede Substanz wenigstens bis zu einer oberen Konzentrationsgrenze der Ausdruck $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c}$ eine konstante Grösse ist (vgl. die genannten Tabellen). Diese Gesetzmässigkeit ist ohne weiteres verständlich: Die Stärke der Doppelbrechung einer Lösung ist bei einer gegebenen Zahl gelöster Teilchen und gegebenem Gefälle proportional der Viscosität, wie aus den Messungen über die Temperaturabhängigkeit (vgl. Tabelle 3) hervorgeht. Weiterhin muss bei verdünnten Lösungen die Doppelbrechung in Proportionalität zur Teilchenzahl stehen.

Unter der sehr berechtigten Annahme, dass die Gesetzmässigkeit $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} = K$ bis zur Konzentration Null gilt, ergibt sich die Möglichkeit, die Doppelbrechung beliebig verdünnter Lösungen zu berechnen, die einer direkten Messung, wenigstens mit der von uns verwendeten Apparatur, nicht zugänglich sind. Da bei unendlichen Verdünnungen die Viscosität der Lösung gleich der des Lösungsmittels wird, vereinfacht sich die Konzentrationsabhängigkeit zu der Beziehung:

$$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot c} = K_1.$$

Bei dem Ölsäureester gilt die Proportionalität von $n_\gamma - n_\alpha$ und $G \cdot \eta \cdot c$ bis zur höchsten Konzentration, dem 100 %igen Ester. Dies hat

zur Folge, dass man die Doppelbrechung jeder Mischung des Esters mit jedem nicht anisotropen Lösungsmittel aus der Viscosität und der Zusammensetzung der Mischung berechnen kann, sobald $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ und η des reinen Esters bekannt sind.

Bei den niedermolekularen Polystyrolen (Tabelle 2) stimmt die Formel $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} = K$ nur bis zu einer oberen Konzentrationsgrenze, die mit zunehmender Molekülgrösse bei geringeren Werten liegt. Dieses Verhalten wird durch die Fig. 12 veranschaulicht.

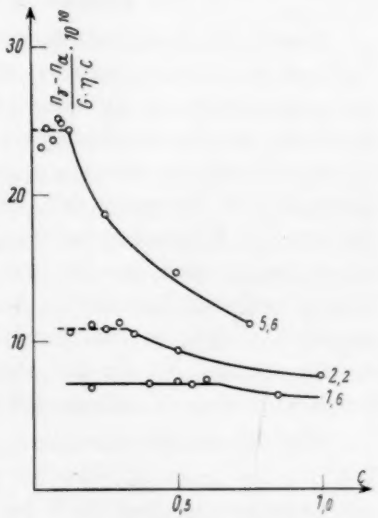

Fig. 12. Abhängigkeit der Ausdrücke $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta_i \cdot c}$ hemikolloider Polystyrole von Molekulargewicht und Konzentration. Die Zahlen neben den Kurven sind die Werte von $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c \to 0}$ der drei Stoffe.

Bekanntlich hat STAUDINGER bei Lösungen fadenmolekularer Stoffe aus dem Viscositätsverhalten geschlossen, dass eine Grenzkonzentration existieren müsse, bei der jedem Molekül gerade der zu seiner freien Beweglichkeit nötige Raum zur Verfügung stehe, und dass für jene physikalischen Eigenschaften der Lösungen, die mit der Bewegung der Teilchen in Beziehung stehen, auf beiden Seiten der Grenzkonzentration verschiedene Gesetze gelten. Daraus ergibt sich eine einfache Erklärung für das in Fig. 12 wiedergegebene Doppelbrechungsverhalten. Es ist sehr einleuchtend, dass bei hohen Konzentrationen, bei denen sich die Fadenmolekeln gegenseitig in ihren Bewegungen stören, auch die Orientierung durch die Strömung erschwert ist und dadurch die Doppelbrechungswerte tiefer liegen als bei niedrigen Konzentrationen. Auch in der Grössenordnung stimmen die optisch interpretierten Grenzkonzentrationen mit den viscosimetrischen überein, wie aus der Tabelle 9 zu sehen ist.

Vor allem ist die erwartete Verschiebung nach kleineren Konzentrationen mit zunehmender Molekülgrösse unverkennbar.

Tabelle 9.

Grenzkonzentrationen bei niedermolekularen Polystyrolen.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$ in Cyclohexanon	Optische Grenzkonzentration	Viscosimetrische Grenzkonzentration
1·6	0·60	0·3
2·2	0·33	0·2
5·6	0·13	0·09

B. Die Anwendung der Boederschen Theorie.

Von P. Boeder[1]) wurde kürzlich die Orientierung langgestreckter Teilchen in einer strömenden Flüssigkeit und die damit verbundene optische Anisotropie mathematisch behandelt. Boeder kommt zu dem Ergebnis, dass die Richtungsverteilung der Teilchen in einem solchen System durch das Strömungsgefälle und eine Rotations-Diffusionskonstante D festgelegt ist, welche die Desorientierung durch die Brownsche Molekularbewegung charakterisiert. Durch den Verteilungszustand sind sowohl der Auslöschwinkel, als die Stärke der Doppelbrechung bestimmt. Aus dem Auslöschwinkel kann bei bekanntem Gefälle direkt die Diffusionskonstante berechnet werden, ebenso aus der Stärke der Doppelbrechung, wenn noch die Eigenanisotropie eines Teilchens bekannt ist.

Bei den niedermolekularen Polystyrolen ist der Auslöschwinkel 135° [2]). Das bedeutet, dass die Diffusionskonstante sehr gross ist und der Orientierungsgrad auch bei stärksten Gefällen nur ganz gering sein kann. Für derartige Systeme fordert die Boedersche Theorie einen linearen Anstieg der Doppelbrechung mit dem Gefälle, was mit den Messungen in bester Übereinstimmung steht. Wegen der Unkenntnis der Eigenanisotropie des Einzelmoleküls kann aus der Stärke der Doppelbrechung nur das Verhältnis der Diffusionskonstanten der einzelnen polymeren Stoffe ermittelt werden. Diese verhalten sich nach der Boederschen Theorie wie die reziproken Werte der Ausdrücke $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c}$. Tabelle 10 gibt das Verhältnis der so berechneten Diffusionskonstanten wieder, wobei für das höchstmolekulare Produkt willkürlich der Wert Eins gesetzt wurde.

---

[1]) P. Boeder, Z. Physik **75**, 258. 1932. [2]) Nur das höchstmolekulare Fraktion zeigt bei hohen Konzentrationen und hohen Gefällen ganz kleine Abweichungen (vgl. S. 167, Fig. 4).

Tabelle 10. Niedermolekulare Polystyrole.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$	Relative D-Werte aus $(n_\gamma - n_\alpha)$	Molgewicht aus der Viscosität	$D_{rel} \cdot M \cdot 10^4$
0·6	2·5	9·8	2600	2·6
1·0	3·9	6·3	5500	3·5
1·6	7·2	3·4	9200	3·1
2·2	10·9	2·2	12500	2·8
2·7	12·8	1·9	15000	2·9
5·6	24·4	1	31000	3·1

Das komplizierte Verhalten der hochmolekularen Polystyrole in Cyclohexanon kann durch die Boedersche Theorie nicht erfasst werden. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Erklärung dieser Strömungsdoppelbrechungs-Phänomene (1. verschiedene hydrodynamische oder molekular-kinetische Orientierungsgesetze für kleine und grosse Gefälle, 2. zusätzliche Deformationsdoppelbrechung der Teilchen bei hohen Gefällen und 3. Streckung von aufgeknäuelten Molekelfäden bei hohen Gefällen) sollen hier nicht diskutiert werden. Wir erachten es für aufschlussreicher, vorerst das experimentelle Material über diesen Gegenstand zu erweitern. Dagegen soll noch auf eine auffallende Zahlenbeziehung des Doppelbrechungsanstieges hingewiesen werden. Bei beiden Eupolystyrolen gilt für die linearen Kurvenstücke b und c eine zum Doppelbrechungsanstieg der niedermolekularen Polystyrole analoge Formel, wie aus den Kolonnen $\frac{\Delta (n_\gamma - n_\alpha)}{\Delta G \cdot \eta \cdot c}$ der Tabellen 4 und 5 zu sehen ist.

Bei den Nitrocellulosen, und zwar bei den hemi- und eukolloiden, gibt die Boedersche Theorie die optischen Erscheinungen weitgehend wieder. In Butylacetat kann für jede Substanz aus den Kurven des Auslöschwinkels in genügend verdünnten Lösungen eine vom Gefälle und der Konzentration unabhängige Diffusionskonstante ermittelt werden (vgl. Tabelle 11, Kolonne 2).

Tabelle 11. Nitrocellulosen in Butylacetat.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	D aus dem Auslösch-winkel	Molgewicht aus der Viscosität	$D \cdot M \cdot 10^8$	Korr. Mol-gewicht	Relative D-Werte aus $(n_\gamma - n_\alpha)$	$D_{rel} \cdot M_{korr} \cdot 10^7$
55	17700	41000	7·3	60000	17	1·0
270	2750	220000	6·1	400000	2·5	1·1
380	1160	450000	5·2	900000	1	1·0

Aus dem linearen Teil des Doppelbrechungsanstieges bei kleinen Gefällen kann weiterhin analog wie bei den niedermolekularen Styrolen das Verhältnis der Diffusionskonstanten bestimmt werden. Die aus dem Winkel absolut (Kolonne 2 der Tabelle 11) und der Stärke der Doppelbrechung relativ ermittelten D-Werte (Kolonne 6 der Tabelle 11) zeigen einen befriedigend übereinstimmenden Gang. Daraus glauben wir, den Schluss ziehen zu können, dass die Voraussetzungen der BOEDERschen Theorie weitgehend erfüllt sind. Es liegen also hier wie bei den niedermolekularen Polystyrolen in Lösung Molekeln von der Form gestreckter Fäden vor. Eine kleine Diskrepanz mit der BOEDERschen Theorie besteht darin, dass die Doppelbrechungskurven gegen die Gefällsachse etwas stärker konkav gekrümmt sein müssten. In der Fig. 9 ist der theoretisch aus dem Gang des Winkels ermittelte Doppelbrechungsanstieg als punktierte Linie eingetragen. Auch diese kleine Abweichung soll hier nicht näher diskutiert werden[1]).

Zieht man die in Cyclohexanon gemessenen Auslöschwinkel zur Bestimmung der Diffusionskonstanten heran, so ergibt sich ein geringer Gang mit dem Gefälle, wie ja schon das Nichtübereinstimmen der Kurvenscharen in Butylacetat und Cyclohexanon bei niedrigen Gefällen erkennen lässt (vgl. Tabelle 12). Es scheint, dass die Voraussetzungen der BOEDERschen Theorie in diesem Lösungsmittel weniger streng erfüllt sein dürften als in Butylacetat.

Tabelle 12. Diffusionskonstanten der Nitrocellulosen aus dem Auslöschwinkel.

Gefälle	D-Werte aus dem Auslöschwinkel			
	der Substanz $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 55$		der Substanz $\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0} = 270$ bzw. 245	
	in Butylacetat	in Cyclohexanon	in Butylacetat	in Cyclohexanon
5000	18200	13300	2800	1400
10000	17500	12500	2800	1900
15000	17400	13600	2500	2300
20000	17800	14800	2600	2500
25000	18000	15700	2800	2700

[1]) Gewisse Abweichungen zwischen Theorie und Experiment können schon dadurch bedingt sein, dass die Nitrocellulosen Gemische von Polymerhomologen darstellen, da sie im Gegensatz zu den Polystyrolen nicht fraktioniert wurden.

C. Beziehungen zwischen den Diffusionskonstanten und den viscosimetrischen Molekulargewichten.

Die im vorstehenden Abschnitt aus den Doppelbrechungsmessungen abgeleiteten D-Werte müssen selbstverständlich innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe variieren. Über diesen Zusammenhang hat BOEDER keine theoretischen Betrachtungen angestellt. Dagegen können die Diffusionskonstanten ohne weiteres mit den von STAUDINGER viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichten[1]) verglichen werden. Bei den hemikolloiden Polystyrolen ergibt sich dabei die einfache Beziehung, dass die Molekulargewichte den D-Werten umgekehrt proportional sind (vgl. Tabelle 10, Spalte 5). Bei den Nitrocellulosen in Butylacetat wird das Produkt aus Molekulargewicht und Diffusionskonstante (bestimmt aus dem Auslöschwinkel) mit zunehmender Molekelgrösse kleiner (vgl. Tabelle 11, Spalte 4). Dies scheint auf den ersten Blick darauf hinzuweisen, dass bei sehr hohen Molekulargewichten die indirekte Proportionalität zwischen D und M nicht mehr besteht. Eine andere, uns plausibler scheinende Erklärung ist die, dass die Viscositäts-Molekulargewichte bei sehr hohen Werten systematisch zu klein ausfallen, worauf STAUDINGER selbst vor längerer Zeit hingewiesen hat[2]).

Unter der Annahme, dass die Gesetzmässigkeit $M \sim \frac{1}{D}$ auch bei den Nitrocellulosen streng erfüllt ist, ergeben sich die in Tabelle 11, Spalte 5, stehenden Molekulargewichte. Es ist immerhin auffallend, dass für diese korrigierten Molekulargewichte auch die einfache Beziehung zwischen M und D bestimmt aus dem Doppelbrechungsanstieg sowohl im Butylacetat (Tabelle 11, Spalte 7) wie Cyclohexanon als Lösungsmittel stimmt (vgl. Spalte 6 der Tabelle 13).

Tabelle 13. Nitrocellulosen in Cyclohexanon.

$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	Molgewicht aus der Viscosität	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c} \cdot 10^{10}$	Relative D-Werte aus $(n_\gamma - n_\alpha)$	Korrigiertes Molgewicht	$M_{korr} \cdot D_{rel} \cdot 10^6$
11	8500	148	50	8500	0·42
17	13000	217	34	12000	0·41
33	25000	599	12·2	35000	0·43
55	41000	964	7·6	56000	0·43
100	75000	2140	3·4	125000	0·43
115	88000	2520	2·9	150000	0·43
245	220000	7330	1	400000	0·40

[1]) Vgl. H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930. Buch, S. 157. [2]) Vgl. H. STAUDINGER, Buch, S. 95.

D. Berechnung der Molekulargewichte aus der Strömungsdoppelbrechung nach einer von W. Kuhn aufgestellten Theorie.

Im Bestreben, die Boederesche Theorie in dem Sinne zu erweitern, dass von der optischen Anisotropie direkt auf die Molekellänge geschlossen werden kann, hat W. Kuhn[1]) auf Grund von hydrodynamischen Ansätzen eine Formel aufgestellt, die, für polymerhomologe Reihen umgeformt, folgendermassen lautet:

$$s = k\sqrt{\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G \cdot \eta \cdot c}};$$

s bedeutet die Molekellänge und k eine für jede polymerhomologe Reihe geltende Konstante. Danach sollten das höchst- und das niedrigstmolekulare Polystyrol der Tabelle 10 Molekulargewichte besitzen, die sich wie 3·1:1 verhalten, während das Verhältnis der viscosimetrischen Molekulargewichte 12:1 beträgt. Dieser Unterschied ist sehr beträchtlich und es drängt sich sofort die Frage auf, ob dies auf die Unzulänglichkeit der Staudingerschen Viscositätsformel oder auf Unstimmigkeiten der Kuhnschen Ansätze zurückzuführen sei. Auch ohne an dieser Stelle auf das experimentelle Material einzugehen, das die Staudingersche Beziehung stützt, ist es möglich, diese Frage zu entscheiden. Zur Ableitung seiner Formel denkt sich Kuhn das Fadenmolekül durch eine Reihe starr miteinander verbundener Kugeln ersetzt und wendet auf jede das Stokessche Gesetz an, um die Reibungskraft zu ermitteln, die auf das gesamte Molekül ausgeübt wird, wenn es sich in irgendeinem Bewegungszustand gegenüber dem Lösungsmittel befindet. Weiterhin wird sorgfältig geprüft, ob das Kugelmodell eine ähnliche Grössenordnung für die Reibung ergibt, wie ein Rotationsellipsoid entsprechender Längs- und Querdimensionen. Es wird aber nicht berücksichtigt, dass für die Anwendung des Stokesschen Gesetzes die Bedingungen erfüllt sein müssen, dass erstens die Kugeln gross gegenüber den Lösungsmittelmolekeln und ihre Bewegung sehr langsam sein muss[2]). Um einem Polystyrolmolekül in der Form keinen Zwang anzutun, kann man es sich nur als Kette von Kugeln denken, die höchstens einen Radius von 5 Å haben. Daraus ergibt sich, dass die erste Bedingung nicht erfüllt ist. Berücksichtigt man, dass bei den hemikolloiden Polystyrolen der Auslöschwinkel auch

[1]) W. Kuhn, Über Teilchenform und Teilchengrösse aus Viscosität und Strömungsdoppelbrechung (Z. physikal. Ch. (A) **161**, 1. 1932). Koll. Z. **62**, 269. 1933.

[2]) Vgl. H. Gessner, Die Schlämmanalyse (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. X, S. 10, Leipzig 1931).

bei grössten Gefällen kaum von 135° abweicht, was bedeutet, dass die BROWNsche Molekularbewegung sehr stark über die Orientierung durch das Strömen vorherrscht, so ergibt sich, dass auch die zweite Bedingung, die langsame Bewegung der Kugeln, nicht erfüllt ist. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über den Einfluss der BROWNschen Bewegung auf die Viscosität von Suspensionen hat R. EISENSCHITZ[1]) schon auf die Voraussetzungen hingewiesen, die bei der Gültigkeit der KUHNschen Formel erfüllt sein müssen und eine neue Formel aufgestellt, in der an Stelle der Kugelreihen langgestreckte Ellipsoide berücksichtigt werden. Leider stützt sich auch diese Ableitung noch auf die Anwendbarkeit der hydrodynamischen Gesetze, die nach unserer Ansicht weder auf ein Kugelmodell, noch auf ein Ellipsoid der Dimensionen eines Fadenmoleküls angewendet werden können.

Zur Bestimmung der Teilchengrössen dieser kolloiden Systeme aus der Viscosität existiert bis heute also nur die empirische Beziehung $M = k \cdot \eta_{sp}$. Der von STAUDINGER gemachte Versuch, sie theoretisch durch die Annahme eines grossen Wirkungsbereiches der Moleküle zu begründen, erhält durch die Messungen der Strömungsdoppelbrechung eine gewisse Stütze, aus denen auf Grund der BOEDERschen Theorie das starke Überwiegen der BROWNschen Molekularbewegung besonders bei Hemikolloiden hervorgeht. Eine weitergehende theoretische Begründung des Viscositätsverhaltens kann nur von molekular-kinetischen Ansätzen ausgehen und hätte verständlich zu machen, warum der Wirkungsbereich in erster Annäherung proportional dem Querschnitt und dem Quadrat der Länge der Teilchen zunimmt.

E. Bemerkungen zur KUHNschen Dehnungsdoppelbrechung von Kolloiden in Lösung.

Gestützt auf gewisse Doppelbrechungsmessungen an konzentrierten Lösungen und wohl unter dem Eindruck der Diskrepanz zwischen den viscosimetrischen Molekülgrössen und den nach seiner Doppelbrechungsformel berechneten, versucht W. KUHN[2]) neuerdings das ganze Phänomen der Strömungsdoppelbrechung der Molekülkolloide von einem anderen Standpunkt zu betrachten. Die Anisotropie soll nicht mehr durch eine Orientierung der Teilchen zustande kommen, sondern durch Dehnung an sich isotroper, länglicher Gebilde. Wenn

[1]) R. EISENSCHITZ, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 133. 1933. [2]) W. KUHN, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 427. 1932.

auch dieser Auffassung, die sich ebenfalls auf die Anwendbarkeit hydrodynamischer Gesetze stützt, schon durch die Betrachtungen des vorherigen Abschnittes einiger Boden entzogen wurde, sollen hier noch direkte Beobachtungen gegen sie angeführt werden. Das Hauptargument zur Dehnungsdoppelbrechungstheorie ist die aus der Anisotropie der Lösung berechnete ausserordentlich geringe Doppelbrechung, welche die gelöste Substanz in fester Form besässe, wenn alle Moleküle parallel gerichtet wären. Die neuen Messungen an sehr verdünnten Lösungen geben in dieser Hinsicht aus naheliegenden Gründen (vgl. z. B. Fig. 11) ein ganz anderes Bild, als die von KUHN herangezogenen Werte der Gellösungen. Die höchstmolekulare Nitrocellulose in Butylacetat zeigt in 0·002 mol. Lösung beim Gefälle 11500 den Auslöschwinkel 165° und die Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0{\cdot}26 \cdot 10^{-6}$. Dies ist nach der BOEDERschen Theorie ein Viertel der maximalen Doppelbrechung bei vollkommener Orientierung aller Moleküle. Daraus kann die Anisotropie der festen Substanz berechnet werden, wenn noch deren Dichte bekannt ist (etwa 1·65). Die Doppelbrechung ergibt sich zu etwa 0·002. H. AMBRONN[1]) hat bei entsprechend nitrierten Fasern und der gleichen Wellenlänge 0·01 gefunden. Berücksichtigt man, dass der Doppelbrechungsanstieg in Lösung mit dem Gefälle steiler ist, als der BOEDERschen Theorie entspricht (Fig. 9), so kann man die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnen. Auf jeden Fall ist der Unterschied von 4 bis 5 Zehnerpotenzen verschwunden, auf den KUHN seine Anschauung aufbaut.

Dasselbe Bild ergibt sich auf Grund der Messungen an niedermolekularen Polystyrolen. Hier kann wegen der kleinen Abweichungen des Auslöschwinkels von 135° die maximale Doppelbrechung der Substanz nicht berechnet werden, aber es lässt sich die Anisotropie der verschiedenen Polystyrole mit der einer gleichkonzentrierten Lösung einer Substanz bekannter Molekülform und -grösse durchführen. In der Tabelle 14 sind die Werte von $\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G}$ für 1 % ige Polystyrollösungen in Cyclohexanon dem Wert einer 1 % igen Lösung von Ölsäureäthylester gegenübergestellt. Man sieht, dass schon das niedrigstmolekulare Polystyrol mit einer Kettenlänge von etwa 50 Kohlenstoffatomen nicht eine 10000- bis 100000mal schwächere Doppelbrechung, als der mechanisch gleich stark beanspruchte Ölsäureester aufweist, sondern

[1]) H. AMBRONN, Das Polarisationsmikroskop (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. V, S. 170, Leipzig 1926).

Tabelle 14. Doppelbrechung 1%iger Lösungen von Ölsäureester und hemikolloiden Polystyrolen in Cyclohexanon.

Substanz in Lösung	$\left[\frac{\eta_{sp}}{c}\right]_{c\to 0}$	η_{abs}	$\frac{n_\gamma - n_\alpha}{G} \cdot 10^{10}$
Ölsäureester	—	0·0225	0·0007
Polystyrole	0·6	0·0237	0·0061
	1·0	0·0245	0·0097
	1·6	0·0260	0·019
	2·2	0·0275	0·031
	2·7	0·0284	0·036
	5·6	0·0364	0·088

dass die Anisotropie etwa 10mal stärker ist, was sich durch die grössere Kettenlänge und die stärkere Eigenanisotropie des Polystyrols mit seinen zahlreichen Phenylresten leicht erklärt[1]).

F. Über die Bedeutung der Strömungsdoppelbrechungsmessungen.

In den vorstehenden Abschnitten wurde auseinandergesetzt, wie aus den Strömungsdoppelbrechungsmessungen auf Grund der Boeder-schen Theorie auf die Intensität der Brownschen Bewegung der Fadenmoleküle (charakterisiert durch die Diffusionskonstanten D) geschlossen werden kann, und welche empirischen Beziehungen sich zwischen den Molekulargewichten und den D-Werten ergeben. Hier soll noch darauf hingewiesen werden, dass ein grösseres Material dieser Diffusionskonstanten, bestimmt an verschiedenen polymerhomologen Reihen unter Variation des Lösungsmittels[2]), wertvoll sein kann für den Ansatz einer kinetischen Theorie derartiger Molekeln, die auch das Viscositätsverhalten eventuell weiter theoretisch fundieren könnte. Eine gewisse Bedeutung dürfte weiterhin auch den in einer polymerhomologen Reihe konstanten Werten $\frac{(n_\gamma - n_\alpha) D}{G \cdot \eta \cdot c}$ zukommen, die ein Mass für die optische Anisotropie des Grundbausteines darstellen. Da die Anisotropie mit der Konstitution eng verknüpft ist, sind von diesen Grössen Struktur und stereochemische Aufschlüsse über den Bau der Fadenmoleküle zu erwarten[3]).

[1]) Der Vollständigkeit halber sei hier noch eine theoretische Arbeit von W. Haller (Koll. Z. **61**, 26. 1932) erwähnt, in der die Auffassung vertreten wird, die hochpolymeren Molekeln hätten in Lösung die Form geknäuelter Fäden. Da diese Meinung durch experimentelles Material nicht genügend gestützt ist, liegt keine Veranlassung vor, an dieser Stelle näher darauf einzugehen. [2]) Diesbezügliche Messungen sind im Gange. [3]) Vgl. die umfangreichen neueren Arbeiten von Vorländer über einheitliche Stoffe, z. B. Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1756. 1932.

Wie schon aus gewissen Messungen dieser Arbeit zu sehen ist, gibt es Systeme hochpolymerer Substanzen in Lösung, die der BOEDER-schen Theorie nicht gehorchen. Hier wird eine ins Einzelne gehende Analyse der Strömungsdoppelbrechung Aufschluss über den Zustand der Molekeln geben können. Über eine derartig optisch anormale Lösung soll hier noch ganz kurz berichtet werden. Eine unfraktionierte Triacetylcellulose[1]) zeigt eine Doppelbrechung gemäss der Fig. 13[2]).

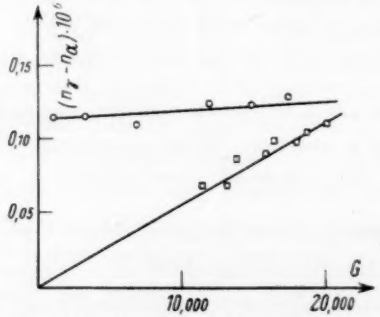

Fig. 13. Doppelbrechung unfraktionierter und fraktionierter Triacetylcellulose in Abhängigkeit des Gefälles. ○ unfraktioniert, □ fraktioniert.

Bei einer fraktionierten Substanz mit gleichem $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Wert ist das optische Verhalten normal. Die Erklärung ist offenbar folgende. Die Substanz enthält gröbere, allerdings unfiltrierbare und unzentrifugierbare Partikel, die durch das Fraktionieren entfernt werden. Die Bedeutung der optischen Messungen liegt darin, dass sich eine viscosimetrisch und präparativ nicht in Erscheinung tretende Verunreinigung zu erkennen gibt.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abhängigkeit der Strömungsanisotropie verschiedener polymerhomologer Polystyrole und Nitrocellulosen in Lösung vom Geschwindigkeitsgefälle und der Konzentration beschrieben und dabei gezeigt, dass verdünnte und konzentrierte Lösungen in bezug auf die Beweglichkeit der Moleküle verschiedene Zustände darstellen in Übereinstimmung mit der STAUDINGERschen Definition von Sol- und Gellösungen.

---

[1]) Diese Substanzen wurden uns in freundlichster Weise von Herrn H. SCHMIDT-BIELENBERG, Karlsruhe, zur optischen Messung zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm sowie Herrn Prof. ELÖD unseren besten Dank aussprechen. [2]) Auch der Auslöschwinkel ist völlig anormal.

2. Gewisse Lösungen zeigen ein optisches Verhalten, das mit einer Theorie von P. BOEDER in guter Übereinstimmung steht. Daraus wird der Schluss gezogen, dass hier die gelösten polymeren Molekeln die Form gestreckter Stäbe besitzen. Weiterhin werden auf Grund der Theorie die Rotations-Diffusionskonstanten D ermittelt.

3. Die D-Werte werden mit den viscosimetrisch ermittelten Molekulargewichten verglichen.

4. Es wird eine von KUHN aufgestellte Beziehung zwischen Doppelbrechung und Teilchengrösse diskutiert.

5. Auf Grund verschiedener Messungen wird gezeigt, dass die Strömungsdoppelbrechung auf eine Orientierung anisotroper Molekeln und nicht auf eine Dehnung isotroper Teilchen zurückzuführen ist.

Der Justus Liebig-Gesellschaft, die dem einen von uns (GROSS) zur Ausführung dieser Arbeit ein Stipendium gewährte, sprechen wir an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

Über strukturelle Besonderheiten beim Wismut und Antimon.

Von

Alfred Schulze.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 5. 33.)

Besprechung der beim Wismut und beim Antimon auftretenden Anomalien in den Eigenschaftskurven.

Wismut und Antimon sind zwei Metalle, die in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten in vielfacher Hinsicht grosse Ähnlichkeit zeigen; auch in ihrer strukturellen Beschaffenheit ist dies zu erkennen.

Von diesen beiden Metallen ist besonders das Wismut oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Diese bezogen sich vor allem auf seine angebliche Allotropie. COHEN und MOESVELD[1]) waren die ersten, die auf Grund dilatometrischer und pyknometrischer Untersuchungen behaupteten, dass das Wismut zwei allotrope Modifikationen zu bilden imstande ist. Der Umwandlungspunkt sollte bei 75° C liegen. Sodann gibt JÄNECKE[2]) an, dass weitere Umwandlungsvorgänge oberhalb 100° C erfolgten; es ist jedoch an anderer Stelle[3]) darauf hingewiesen, dass die Abkühlungs- und Erhitzungskurven nicht in der von JÄNECKE angegebenen Weise bezüglich Umwandlungen gedeutet werden dürfen. Später hat sich DRUCKER[4]) mit dem Umwandlungsproblem beim Wismut beschäftigt; er wählt als Ausgang seiner Untersuchung das Verhältnis $\frac{\alpha}{c}$ (α = Widerstandstemperaturkoeffizient, c = spezifische Wärme) und findet in der Kurve, die die Abhängigkeit dieses Ausdruckes von der Temperatur darstellt, bei 75°, 110° und 150° C Maxima, aus denen er auf verschiedene Umwandlungen schliessen zu müssen glaubt.

Im Gegensatz hierzu deuten die Messungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von HOLBORN[5]), der den elektrischen Wider-

---

[1]) E. COHEN und A. L. TH. MOESVELD, Z. physikal. Ch. **85**, 419. 1913. [2]) E. JÄNECKE, Z. physikal. Ch. **90**, 313. 1915. [3]) A. SCHULZE und L. GRAF, Metallwirtsch. **12**, 19. 1933. [4]) C. DRUCKER, Z. physikal. Ch. **130**, 673. 1927. [5]) L. HOLBORN, Ann. Physik **59**, 147. 1919.

stand sehr reinen Wismuts bestimmt hat, in keiner Weise an, dass in dem fraglichen Temperaturgebiet Umwandlungen vorhanden sind. Zu demselben Ergebnis kommen auch GUERTLER und A. SCHULZE[1]), die gelegentlich der Untersuchung des Zustandsdiagramms der Wismut—Thalliumlegierungen den spezifischen Widerstand von reinem Wismut von 0° bis 212° C bestimmt haben.

Um insbesondere die Frage der Allotropie beim Wismut zu klären, sind von A. SCHULZE[2]) eingehende Untersuchungen an sehr reinem Material (Gesamtverunreinigung 0·01 %) vorgenommen; es sind dilatometrische Messungen sowie Messungen des elektrischen Widerstandes über das ganze Temperaturgebiet vorgenommen, auch haben Untersuchungen der Mikrostruktur stattgefunden. Sie haben alle durchweg zu dem übereinstimmenden Ergebnis geführt, dass Wismut weder eine allotrope Umwandlung bei 75° C noch zwischen 100° und 150° C besitzt. Dies Resultat wird auch durch röntgenographische Untersuchungen von GOETZ und HERGENROTHER[3]), die sich über ein grösseres Temperaturgebiet bis zum Schmelzpunkt erstrecken und zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung der Wismutkristalle in den beiden Hauptrichtungen dienen, bestätigt. Diese beiden Forscher stellen ausdrücklich fest, dass in dem hier in Frage kommenden Temperaturgebiet keine Unregelmässigkeiten festgestellt werden konnten, und dass ausserdem die angebliche Allotropie bei 75° C nicht gefunden werden konnte. Und es dürfte heute die allgemeine Ansicht der Metallfachleute sein, dass Wismut in dem angegebenen Temperaturgebiet keine Modifikationsumwandlung besitzt.

Gerade das Umwandlungsproblem ist in der Metallkunde im Verlauf der letzten Jahre von den verschiedensten Seiten aufgegriffen worden und hat wegen der vielseitigen, hieraus sich ergebenden Erkenntnisse in dem strukturellen Verhalten allgemeines Interesse hervorgerufen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die vielfach vertretene Auffassung, die meisten Metalle erleiden Umwandlungen, nicht zu Recht besteht. So konnte festgestellt werden, dass beispielsweise durch Verunreinigungen Unstetigkeiten in den Eigenschaftskurven hervorgerufen werden, wass dann fälschlich als Umwandlung ausgelegt wurde; zu diesen Metallen gehören unter anderen Aluminium und Zink, bei denen der endgültige Beweis erbracht ist, dass diese Metalle keine Umwand-

[1]) W. GUERTLER und A. SCHULZE, Z. physikal. Ch. **106**, 1. 1923. [2]) A. SCHULZE, Z. techn. Phys. **11**, 16. 1930. [3]) A. GOETZ und R. C. HERGENROTHER, Physic. Rev. **39**, 548. 1932. **40**, 643. 1932.

lungspunkte besitzen[1]). Ist bei einem Metall eine allotrope Umwandlung vorhanden, so ergeben sich eindeutige Charakteristika, die eine solche einwandfrei erkennen lassen[2]).

Es treten aber auch Erscheinungen auf, die ebenfalls mit der strukturellen Beschaffenheit des Metalls im Zusammenhang stehen, die aber in keiner Weise mit einer allotropen Umwandlung etwas zu tun haben. Es sind dies gewisse strukturelle Besonderheiten, die sich sowohl beim Wismut wie beim Antimon in der gleichen Weise bemerkbar machen.

Dies ersieht man aus Untersuchungen, die kürzlich an Wismut von Drucker[3]) durchgeführt worden sind. Er findet, dass weit unterhalb der Schmelztemperatur zu Draht gepresstes Wismut im Widerstandstemperaturkoeffizienten Anomalien sowohl bezüglich der absoluten Grösse und des Vorzeichens wie auch der Temperaturabhängigkeit zeigt. Diese Anomalie nimmt mit sinkender Presstemperatur zu. Bei 100° oder etwas darunter hergestellter Draht zeigt dicht oberhalb dieser Temperatur einen scharfen Sprung des negativen Widerstandskoeffizienten zu stärker negativen Werten. Der Sprung verschwindet beim Erwärmen auf 130°. Die bei 100° und bei 225° gepressten Drähte verloren durch Tempern oberhalb der Herstellungstemperatur einen Teil der Anomalie; ungetempert ergaben beide Drähte bei tieferen Temperaturen reproduzierbare Werte, sogar nachdem sie bis nahe unterhalb der Presstemperatur erwärmt waren. Bei höheren Temperaturen ergaben sich dagegen schwankende Werte, die eine gewisse Abhängigkeit von der Zeit erkennen liessen.

Dass die hier gefundenen Effekte nicht durch chemische Verunreinigungen zu erklären sind, ist bereits von Drucker selbst nachgewiesen. Dass aber die beim Wismut gefundenen Widerstandsanomalien auf Umwandlungen irgendwelcher Art zurückzuführen sind — eine Möglichkeit, die Drucker zur Erklärung mit heranzieht —, muss unbedingt abgelehnt werden, da allein schon das Verschwinden der Unstetigkeiten durch Tempern oberhalb der Herstellungs- (Press-) Temperatur niemals mit einer Umwandlung in Zusammenhang gebracht werden kann.

Ehe wir jedoch auf die Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens eingehen, muss darauf hingewiesen werden, dass beim Antimon ganz

[1]) A. Schulze, Z. Metallk. **22**, 194, 308. 1930. Metallwirtschaft im Druck. [2]) A. Schulze, VDI-Zeitschr. **76**, 108. 1932. [3]) C. Drucker, Z. physikal. Ch. (A) **162**, 305. 1932.

analoge Erscheinungen gefunden sind, auf die im folgenden erst noch ganz kurz eingegangen werden soll. Diese basieren auf Untersuchungen, die von A. SCHULZE und L. GRAF[1]) durchgeführt sind.

Das hierfür benutzte Antimon war ausserordentlich rein und enthielt an Gesamtverunreinigungen etwa $3 \cdot 10^{-4}$. Es wurde zunächst im polykristallinen Zustand untersucht. Die in Form von Stäbchen hergestellten Proben, die eine Länge von etwa 10 cm und einen Querschnitt von 0·5 cm² besassen, wurden mehrere Stunden bei 200° C getempert. Bei dem in diesem Zustand untersuchten polykristallinen Antimon ergab sich, dass der elektrische Widerstand von Raumtemperatur bis etwa 105° C nahezu geradlinig verläuft; zwischen 105° und 110° tritt eine Unstetigkeit auf, oberhalb derer die Widerstandstemperaturkurve wieder geradlinig ist. Das Unstetigkeitsgebiet wird vollständig reversibel durchlaufen; es bleibt bestehen, auch wenn weitere Alterungen bei 200° erfolgen. Als Beispiel ist in Fig. 1 eine $W-T$-Kurve (*a*) für polykristallines Antimon in dem Temperaturgebiet von 80° bis 130° wiedergegeben; hier entspricht die Unstetigkeit sogar einer Widerstandsänderung von etwa 1%. Wird die Probe nun mehrere Stunden bei 600° C getempert und langsam abgekühlt, dann verschwindet — wie aus der Kurve *b* der Fig. 1 ersichtlich — die Unstetigkeit in der Widerstandskurve; die $W-T$-Kurve verläuft von Raumtemperatur bis etwa 400° C nahezu geradlinig.

Man erkennt aus diesem Verhalten bereits, dass die beim Antimon beobachteten Erscheinungen denen beim Wismut ganz analog sind. Selbstverständlich kann diese oberhalb 100° gefundene Unstetigkeit nicht auf eine allotrope Umwandlung zurückgeführt werden, wie es seinerzeit auch für das Antimon von COHEN und VAN DEN BOSCH[2]) geschehen ist, die auf Grund von pyknometrischen und dilatometrischen Untersuchungen eine plötzliche Änderung der Dichte oberhalb 100° gefunden haben.

Vielmehr dürfte der in der Kurve *a* der Fig. 1 auftretende Widerstandseffekt auf mechanische Deformationen zurückzuführen sein, die durch elastische Verschiebungen zwischen benachbarten Kristalliten erklärt werden können. Hierbei ist das reversible Verhalten an der Unstetigkeitsstelle in der $W-T$-Kurve (*a*) ohne weiteres verständlich. Das Verschwinden der Unstetigkeit nach dem Tempern bei 600° ist

---

[1]) A. SCHULZE und L. GRAF, Metallwirtsch. **12**, 19. 1932. [2]) E. COHEN und VAN DEN BOSCH, Z. physikal. Ch. **89**, 757. 1915.

dann auf Rekristallisation oder auch auf Kristallerholung zurückzuführen, so dass dies Kräftespiel nunmehr unterbunden ist.

Besteht also diese Auffassung zu Recht, so muss sich bei einem Antimon-Einkristall immer eine stetig verlaufende Widerstandskurve ergeben. Dies konnte durch Messungen an verschiedenen Einkristallen, die nach dem BRIDGMANschen Verfahren hergestellt und eine Länge von etwa 8 cm und eine Dicke von 4 mm hatten, durchweg bestätigt werden. Ein Beispiel zeigt die Kurve *c* in der Fig. 1.

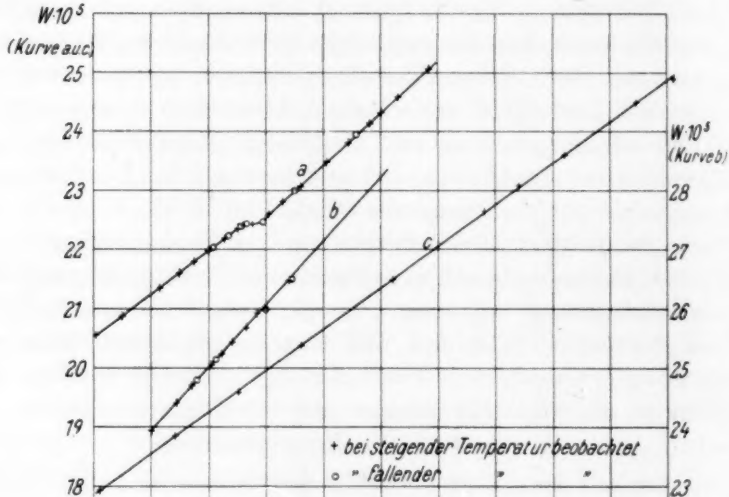

Fig. 1. Der elektrische Widerstand von Antimon in Abhängigkeit von der Temperatur. Kurve *a*: Polykristallines *Sb* vor dem Tempern oder nach dem Tempern bei 200° C. Kurve *b*: Polykristallines *Sb* nach dem Tempern bei 600° C. Kurve *c*: *Sb*-Einkristall vor dem Tempern.

Unter den hier dargelegten Bedingungen erscheint es durchaus möglich, dass Unstetigkeitsstellen auch gelegentlich bei anderen Temperaturen auftreten können. So wurde an einer Probe, die aus mehreren grossen Kristalliten bestand, eine Widerstandskurve gefunden, die aus zwei geraden Linien bestand, deren Schnittpunkt bei 165° lag. Auch diese Unstetigkeit verschwand durch (wenn auch sehr langes) Tempern bei 600°.

Zur Ergänzung und zur gleichzeitigen Bestätigung der elektrischen Messungen wurden verschiedene Antimonproben mit dem

Chevenardschen Differentialdilatometer untersucht. Auch hier treten bei nicht getempertem Material (als Vergleichswerkstoff diente die Pyroslegierung) plötzlich Richtungsänderungen oberhalb 100° auf, während ein Stab, der bei 600° gealtert war, einen nahezu geradlinigen Verlauf der Ausdehnungskurve zeigt.

Zur Kontrolle der am Antimon erhaltenen Versuchsergebnisse wurden sowohl von polykristallinem Material, welches Unstetigkeiten in der Widerstandstemperaturkurve zeigte, als auch von einem Antimon-Einkristall Röntgenuntersuchungen bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die Temperatur der Proben betrug an der vom Röntgenstrahl getroffenen Stelle in dem einen Falle 150° C, in dem anderen Falle 210°. Hierbei ergab sich, dass die im Drehkristallapparat gemachten Aufnahmen bei höheren Temperaturen völlig mit derjenigen bei Raumtemperatur übereinstimmen; alle Reflexpunkte der einen Aufnahme erscheinen in der gleichen Lage auf den anderen. Dieselbe Übereinstimmung findet sich auch auf den Debye-Aufnahmen des polykristallinen Materials[1]). Es folgt daraus, dass auch bei höheren Temperaturen (bis 210° C) dasselbe Kristallgitter vorhanden ist wie bei Raumtemperatur, und damit ist zugleich auf röntgenographischem Wege der Beweis erbracht, dass eine allotrope Umwandlung des Antimons in diesem Temperaturbereich nicht festzustellen ist, und somit die Unstetigkeitsstellen niemals dadurch erklärt werden können.

Nach den von A. Schulze und L. Graf (loc. cit.) angestellten Untersuchungen dürfte somit ohne Zweifel die mechanische Auffassung die Anomalien in den Eigenschaftskurven des Antimons erklären. Die Versuche sprechen dafür, dass die Spannungszustände zwischen den benachbarten Kristalliten und nicht innerhalb der Kristallite liegen.

Als Herr Drucker in seinem Vortrag in der Gesellschaft für Metallkunde über die von ihm beobachteten Widerstandsanomalien am Wismut berichtete, habe ich bereits in der Diskussion auf die mechanische Auslegung seiner Versuche unter Heranziehung des am Antimon erhaltenen Befundes hingewiesen, eine Auffassung, die Drucker bereits beim Wismut entwickelt hat. Es empfiehlt sich jedoch, kurz diese Vorstellung, die sich ebenfalls aus den Vorgängen am Antimon ergibt, direkt an den Versuchsergebnissen Druckers am Wismut zu diskutieren.

---

[1]) Antimon besitzt, ebenso wie das Wismut, eine pseudokubische Struktur.

Hiernach wird also das Vorhandensein der Widerstandsanomalie beim Wismut ebenfalls auf mechanische Deformation zurückgeführt, die durch elastische Verschiebungen zwischen benachbarten Kristalliten zu erklären ist. Dass diese Anomalie mit Sinken der Presstemperatur zunimmt, ist auf den hierdurch erhöhten Verfestigungsgrad zurückzuführen. Das Verschwinden der Anomalie durch Tempern ist dann durch Rekristallisation oder auch durch Kristallerholung zu erklären. Wenn die bei 100° und bei 225° gepressten Drähte durch Tempern oberhalb der Herstellungstemperatur erst einen Teil der Anomalie verloren haben, so beweist dies, dass die Temperungstemperatur nicht hoch genug bzw. die Temperungszeit nicht lang genug gewesen ist. Die zeitabhängige Einstellung der Werte oberhalb der Herstellungs- (Press-) Temperatur ist nach dieser Erklärung ebenfalls zwangsläufig gegeben, da während des Rekristallisationsvorganges konstante Werte nicht erwartet werden können, und solche erst dann auftreten, wenn dieser Vorgang beendet ist.

Man sieht daraus, dass die mechanische Auffassung, die das eigenartige Verhalten beim Antimon erklärt, sich zwanglos auf die Anomalien beim Wismut anwenden lässt. Der Grund dafür, dass gerade bei diesen beiden Metallen sich ganz analoge Vorgänge abspielen, ist sicherlich ihre gleichgeartete grobkristalline Struktur.

Zusammenfassung.

Die von Drucker beobachtete Widerstandsanomalie in der Nähe von 75° C gibt Veranlassung, auf analoge Erscheinungen beim Antimon hinzuweisen. Es wird gezeigt, dass weder beim Wismut noch beim Antimon Umwandlungsvorgänge zur Erklärung herangezogen werden können; vielmehr werden die in den Eigenschaftskurven auftretenden Anomalien auf mechanische Vorgänge zurückgeführt.

Berlin-Charlottenburg, im April 1933.

Solvatation der Molekeln und die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht.

Von

S. E. Bresler, J. B. Chariton, B. A. Talmud und D. L. Talmud.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 33.)

Polare Molekeln, die sich auf der Oberfläche von Wasser als Adsorptionsschicht befinden, werden durch Einführung von Elektrolyten und von Glykose in das Wasser dehydratisiert. Es wird eine theoretische Betrachtung des Einflusses der Dehydratation polarer Molekeln auf die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht gegeben.

I. Als wesentlicher Faktor, der das Verhalten monomolekularer Häutchen aus Polarmolekeln auf dem Wasser bestimmt, erscheint die Hydratation ihrer Polargruppen. Zum erstenmal hat LANGMUIR[1]) die Vermutung ausgesprochen, dass das Zerfliessen unlöslicher polarer organischer Stoffe auf der Wasseroberfläche, welches die Bildung des monomolekularen Häutchens hervorruft, erklärt werden kann durch die Orientierung der in ihnen enthaltenen Dipole — Polargruppen — sowie durch die Bindung der letzteren mit den Wassermolekeln, die ebenfalls starke Dipole vom Moment $1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ sind. Über den Mechanismus der Hydratation ist bisher noch wenig Bestimmtes bekannt. Zwei von den Verfassern dieser Arbeit[2]) haben neulich ihren Gesichtspunkt dargelegt, welcher sich auf die neuesten der Untersuchung der Struktur der Flüssigkeiten und Lösungen gewidmeten Versuche gründet[3]). Gemäss diesem Standpunkt muss man das Hydratationswasser nicht in der Gestalt von Hüllen in der Nähe einzelner ins Wasser eingetauchter Dipole betrachten, sondern als eine auf bestimmte Weise auf die Reichweite vieler Molekulardimensionen orientierte Flüssigkeitsschicht, welche infolge ihrer regelmässigen Struktur einige quasifeste Eigenschaften besitzt.

Als eine Möglichkeit, experimentell an das Problem der Hydratation heranzutreten, erscheint die Untersuchung des Verhaltens der Ad-

[1]) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. [2]) S. BRESLER und D. TALMUD, Koll. Z. **63**, Maiheft. 1933. [3]) STEWART und Mitarbeiter, Physic. Rev. **1927** bis **1931**. ERRERA, Trans. Farad. Soc. **24**, 162. 1928. TRILLAT, Z. Physik **64**, 191. 1930.

sorptionsschicht in Abhängigkeit von ihrer Dehydratation durch verschiedene Agenzien. Um eine solche Dehydratation der adsorbierten Molekeln zu verwirklichen, kann man z. B. in dem als Unterlage dienenden Wasser irgendwelche sich stark hydratisierenden Stoffe, wie Elektrolyte, Glykose usw., lösen.

Die Versuche zum Zusammendrücken der Häutchen auf verdünnten Lösungen der Alkalien und Säuren wurden wiederholt von LANGMUIR[1]), ADAM[2]) und RIDEAL[2]) mit ungefähr gleichen Resultaten durchgeführt. Wenn man die Frage nach dem Einfluss der Alkalien, die die Molekeln der Fettsäuren in Seife umwandeln und also zu einer gänzlichen oder teilweisen Auflösung des Häutchens führen, beiseite lässt, so besteht der Einfluss der Elektrolyte in der Zunahme des zweidimensionalen Druckes bei gegebener Oberflächenkonzentration, mit anderen Worten, in einer gewissen Verschiebung der Kurven $\pi - \sigma$ nach rechts, längs der Achse σ. Für Stoffe, die mit Alkali nicht reagieren, kann man dieselben Resultate erreichen, wenn man der Unterlage Alkalien hinzufügt (Versuche von RIDEAL mit Heptadecylamin). Dieser Effekt wächst mit der Ionenkonzentration in der Unterlage. Die maximale Konzentration, mit welcher ADAM bis zur letzten Zeit gearbeitet hat, war die normale Lösung. In seiner letzten Arbeit (über die Häutchen der Celluloseester) hat ADAM[4]) mit noch konzentrierteren Lösungen von Alkali als Unterlage gearbeitet. In diesem Falle war der Effekt sehr bedeutend. Schliesslich sind, wie von RIDEAL gezeigt wurde, die Übergänge des Häutchens aus einem Aggregatzustand in den anderen, z. B. der Übergang aus einem festen kondensierten Zustand (solid condensed state) durch die flüssige kondensierte Phase in den „ausgedehnten" Zustand (expanded state) möglich.

Alle diese Resultate können folgenderweise formuliert werden: Die Wirkung der Ionen in der Unterlage besteht darin, dass das monomolekulare Häutchen seinen Eigenschaften nach einem Gashäutchen nähert, mit anderen Worten, die gegenseitige Bindung der Molekeln in der monomolekularen Schicht nimmt ab. Keiner der Forscher hat eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinungen gegeben. RIDEAL stellt sie zwar in Zusammenhang mit der Adsorption der Ionen aus der Lösung auf dem monomolekularen Häutchen, gibt aber keinen auch nur qualitativen Mechanismus der beobachteten Zunahme

[1]) LANGMUIR, Colloid Symposium Monograph 1927. [2]) ADAM, Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford 1930. [3]) RIDEAL, Introduction to Surface Chemistry, Cambridge 1930. [4]) ADAM, Trans. Farad. Soc. **29**, 90. 1933.

des zweidimensionalen Druckes an. Wie unten gezeigt wird, ist die uns interessierende Erscheinung gar nicht mit der Anwesenheit der Ionen unbedingt verknüpft.

II. Die von uns angestellten Versuche bestanden in der Untersuchung des Verhaltens monomolekularer Häutchen der nichtlöslichen oberflächenaktiven Stoffe (Cetylalkohol, Ölsäure) auf der Lösung einer Reihe von Elektrolyten und auf der Lösung von Glykose. Die Versuchsmethode bestand in der Aufnahme der Kurven $\pi - \sigma$ (der Abhängigkeit des zweidimensionalen Druckes des Häutchens von der von einer Molekel besetzten Fläche) mit Hilfe der sogenannten LANGMUIRschen Waage. Dabei hatten wir immer mit Häutchen im „ausgedehnten" und kondensierten Zustand zu tun, da die Empfindlichkeit unserer Waage zum Nachweis einer Gasschicht ungenügend war[1]).

Das Gesamtresultat unserer Untersuchung bestand erstens darin, dass der von uns mit neutralen Salzen beobachtete Effekt die Hypothese über irgendwelchen spezifischen Einfluss des sauren und alkalischen Charakters der Unterlage widerlegt (diese Meinung wurde öfters von ADAM ausgesprochen). Zweitens weist die von uns beobachtete recht intensive Wirkung der Glykose im Sinne der Zunahme des zweidimensionalen Druckes darauf hin, dass die uns interessierende Erscheinung nicht unbedingt mit der Dissoziation des gelösten Stoffes in Ionen verknüpft ist, d. h. mit irgendwelchem Ladungseffekt der Oberflächenschicht.

Fig. 1 und 2 veranschaulichen die Kurven $\pi - \sigma$ auf den *NaCl*-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen sowie auf den Lösungen von Glykose.

Unserer Meinung nach besteht die Erklärung des beobachteten Effektes in der Dehydratation der Polargruppen der Molekeln der Oberflächenschicht. Bevor wir auf den Mechanismus der Erscheinung eingehen, d. h. auf die Frage, wie diese Dehydratation zur Abnahme der inneren Bindung der Molekeln in der Oberflächenschicht führt und den Zustand der Adsorptionsschicht dem Gaszustand nähert, d. h. letzten Endes den zweidimensionalen Druck der zweidimensionalen Phase bei konstanter Fläche σ je Molekel der Oberflächenschicht erhöht, wollen wir noch den experimentellen Beweis führen, dass der zu untersuchende Effekt seiner Natur nach auf die Dehydratation zurückgeführt werden kann.

[1]) Über die experimentellen Einzelheiten siehe D. TALMUD, B. TALMUD und S. BRESLER, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 91. 1933.

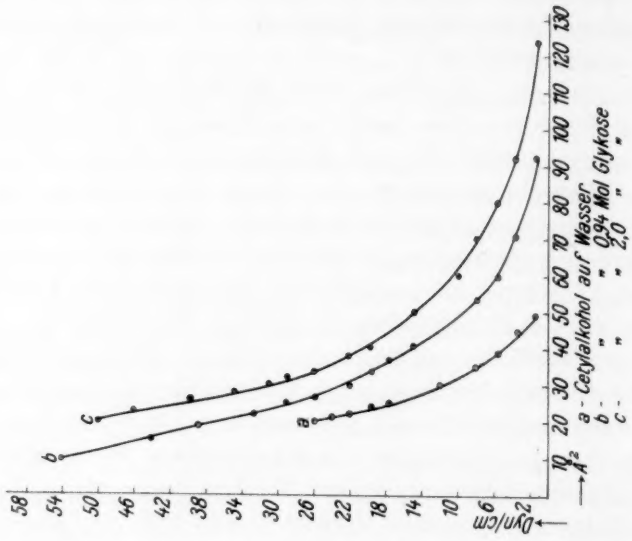

Fig. 2.

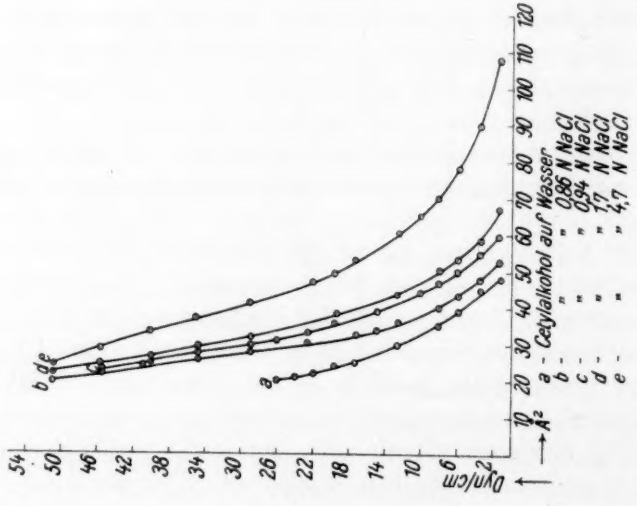

Fig. 1.

Um dies möglichst unmittelbar zu beweisen, haben wir untersucht, welchen Einfluss das Einführen der Elektrolyte in lyotropen Reihen der Kationen und Anionen in die Unterlage auf den zweidimensionalen Druck ausübt.

In Fig. 3 und 4 sind die Kurven $\pi - \sigma$ für Cetylalkohol auf den Lösungen bestimmter Konzentration dargestellt, die dem gelösten Stoffe nach verschieden sind. Die Kurvenschar der Fig. 3 bezieht

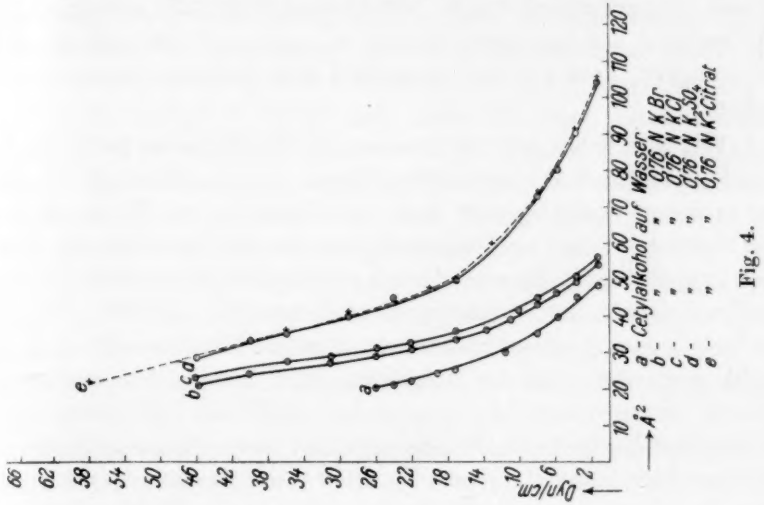

Fig. 4.

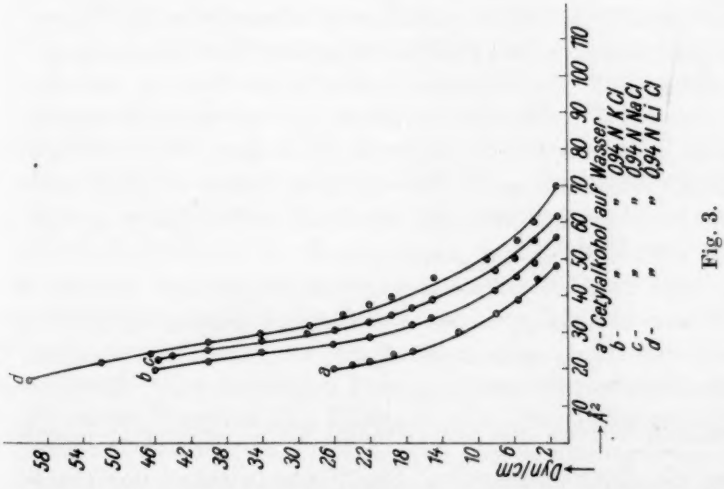

Fig. 3.

sich auf die Reihe mit variablem Kation, die der Fig. 4 mit variablem Anion. Wie aus den Figuren ersichtlich, kann man die Kationen nach der Grösse des von ihnen ausgeübten Effektes in die Reihe $Li^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot}$ und die Anionen in die Reihe Citration, $SO_4'' > Cl' > Br'$ einordnen. Dieselben Resultate haben wir mit Ölsäure erhalten.

Diese beiden Reihen sind lyotrope Reihen, in welchen verschiedene Ionen nach dem Mass der von ihnen ausgeübten dehydratisierenden Wirkung angeordnet sind. Der physikalische Sinn der lyotropen Reihe wurde zum erstenmal von K. MEYER und DUNKEL[1]) aufgeklärt. Die Feststellung der lyotropen Reihen in unserem Falle zeigt genügend überzeugend, dass wir hier tatsächlich mit der Dehydratation zu tun haben.

III. Nun gehen wir zur Analyse des Mechanismus selbst des von uns beobachteten Prozesses über. Diese Analyse führt uns zu einem etwas neuen Gesichtspunkt über den Charakter der Wechselwirkung der Molekeln in der Oberflächenschicht. Der Einfluss der in der Unterlage aufgelösten Stoffe wird darauf zurückgeführt, dass die Bindungskräfte zwischen den Molekeln schwächer werden, oder was dasselbe bedeutet, dass Abstossungskräfte entstehen. Andererseits darf man nicht vergessen, dass der aufgelöste Stoff nur die Wechselwirkung polarer Gruppen der Adsorptionsschichtmolekeln beeinflusst, da die nichtpolare Kette in die Flüssigkeit nicht hineinragt, sondern sich in der Gasphase befindet. Dies alles führt zum folgenden Gesichtspunkt über das Wesen der beobachteten Erscheinung. Die Molekeln der oberflächenaktiven Stoffe bestehen einer allgemeinen Regel nach aus zwei verschiedenen Teilen: erstens der hydrophilen Polargruppe, die nichts anderes darstellt, als einen Dipol mit dem Moment von der Grössenordnung 10^{-18} (für die *COOH*-Gruppe hat er das Moment $0{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$ ESE), und zweitens aus einer nichtlöslichen Gruppe in Gestalt einer nichtpolaren Kette. Die Polargruppen werden intensiv in die Unterlage hineingezogen und sind einander parallel orientiert, senkrecht zu der Grenzfläche.

Die zwischenmolekularen Kräfte setzen sich aus der Wechselwirkung der Polargruppen und der nichtpolaren Ketten zusammen. Letzteres trägt wahrscheinlich den Charakter der additiven Polarisationskräfte (die von LONDON[2]) aufgeklärt sind), die ein Potential besitzen, welches mit dem Abstand wie $\frac{1}{R^6}$ abnimmt; jedenfalls sind dies die Anziehungskräfte. Die Wechselwirkung der parallel orientierten Dipole ergibt die Abstossungskräfte, die mit der Entfernung wie $\frac{1}{R^4}$ abnehmen. Ausser diesen weitwirkenden Abstossungskräften

[1]) K. MEYER und DUNKEL, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 553. 1931.
[2]) F. LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930.

ist noch offenbar eine durchaus intensive Abstossung in kleinen Abständen vorhanden, die von r nach einer sich sehr stark ändernden Funktion vom Typus $\varphi(r)e^{-\alpha r}$ (wie HEITLER und LONDON[1]) gezeigt haben) abhängt, und bestimmte geometrische Dimensionen der Molekeln bedingt. Die gegenseitige Abstossung der Dipole ist gerade für den Zustand der Molekeln der Adsorptionsschicht charakteristisch. Sie führt zur Zunahme der Energie einer derartigen Konfiguration. Deshalb liegen sie im Kristall oder in der Flüssigkeit, welche aus ähnlichen Molekeln besteht, als doppelte Blättchen, in welchen die Molekeln mit den entgegengesetzt gerichteten Polargruppen paarweise zusammengesetzt sind (eine derartige Struktur wurde mit Hilfe der röntgenographischen Analyse bei sehr vielen organischen Verbindungen gefunden). Bei einer solchen Orientierung von Molekülen neutralisiert jedes Dipolpaar einander und anstatt der Dipole erhalten wir ein System von Quadrupolen, die unvergleichlich schwächer aufeinander einwirken.

Die Hydratation der Polargruppen verkleinert zweifellos ihre gegenseitige Abstossung. Die Wirkung des Wassers kann man sich in einer ganz groben Form vorstellen, als Einfluss des Mediums mit einer bestimmten Dielektrizitätskonstante auf die elektrische Wechselwirkung der Dipole. Quantitativ hält offensichtlich ein derartiges Schema keine Kritik aus, da wir hier mit Räumen molekularer Dimensionen zu tun haben, es gibt aber eine qualitative Vorstellung.

Die Dehydratation polarer Gruppen durch diesen oder jenen Faktor, z. B. durch die in der Unterlage aufgelösten Elektrolyte, stört die Orientierung der Wassermolekeln in der Oberflächenschicht vergrössert die Wechselwirkung der Polargruppen, was zur Erhöhung des zweidimensionalen Druckes führt und das oberflächliche Häutchen dem Gashäutchen nahebringt. Der Zusatz von stark hydratisierenden Beimengungen zum Wasser erniedrigt sogar ihre makroskopische Dielektrizitätskonstante (so hat die 10 %ige Glykoselösung $\varepsilon = 68$ anstatt 80 des reinen Wassers). Die Wirkung dieser Beimengungen auf die gegenseitige Abstossung von Polargruppen wird wahrscheinlich viel stärker sein. Es ist aber schwer, diese Wirkung im voraus quantitativ zu schätzen, infolge der prinzipiellen Schwierigkeiten bei der theoretischen Bearbeitung der Fragen, die mit dem flüssigen Zustand verknüpft sind. Aus demselben Grunde scheint es zur Zeit unmöglich, das vorgeschlagene Schema der molekularen Wechselwirkung in

[1]) HEITLER und LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927.

der Adsorptionsschicht zu berechnen (da wir hier mit den kondensierten und „ausgedehnten" Schichten — zweidimensionalen Analogen der gewöhnlichen Flüssigkeit — zu tun haben).

Um aber die wesentliche Bedeutung der betrachteten Kräfte zu zeigen, werden wir die Grössenordnung des Effektes schätzen.

Die Zustandsgleichung des Häutchens werden wir in Analogie mit den dreidimensionalen reellen Gasen und Flüssigkeiten in Gestalt der Gleichung von VAN DER WAALS schreiben:

$$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - b) = RT.$$

Hier bedeutet π den zweidimensionalen Druck, σ die mit einem Mol des zweidimensionalen Gases besetzte Fläche. Die Konstante b folgt bekanntlich aus den nahewirkenden Abstossungskräften und ist mit den Dimensionen der Molekeln verknüpft. Für den betrachteten zweidimensionalen Fall ist sie der doppelten Fläche aller Molekeln gleich. Die Konstante a ist mit den Kräften der Fernwirkung verknüpft. Folglich kann sie entweder positiv oder negativ sein in Abhängigkeit davon, welche Kräfte dominieren. Die Gleichung von VAN DER WAALS gibt keine gute quantitative Übereinstimmung, ähnlich, wie dies bei dreidimensionalen Gasen der Fall ist, gibt aber qualitativ den Gang der Erscheinung wieder. Speziell folgen aus ihr die Verflüssigungserscheinungen im Häutchen (die Bildung der „ausgedehnten" oder kondensierten Häutchen). Das ganze komplizierte Bild der gegenseitigen Übergänge aller für das Häutchen möglichen Zustände kann offenbar aus dieser Gleichung nicht erhalten werden.

Die Konstante a kann man sich als $a = a_2 - a_1$ vorstellen, wo a_2 der positive Teil ist, der aus der Bindung der nichtpolaren Ketten folgt und offensichtlich mit der Kettenlänge zunimmt.

a_1 ist der uns interessierende Effekt der gegenseitigen Abstossung von Polargruppen. In der Mehrzahl der in der Literatur untersuchten Fälle ist das summare a positiv, d. h., dass die Bindungskräfte vorwiegen. Für die nichtlöslichen Molekeln (mit langen Ketten) ist dies sehr gut aus den ausführlichen Untersuchungen von ADAM bekannt. Für diese Stoffe existiert der Übergang in eine ebene Flüssigkeit, was von sich aus ein Beweis des positiven a ist. Für die aufgelösten oberflächenaktiven Stoffe sind die molekularen Kräfte in der Oberflächenschicht in den Arbeiten von SHOFIELD und RIDEAL und von FRUMKIN[1])

[1]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **116**, 466. 1925.

untersucht worden. In allen Fällen wurde eine Bindung beobachtet, die aber mit der Kettenlänge zunimmt. Wenn FRUMKIN für die höheren Homologe der löslichen Fettsäuren noch die Erscheinung der zweidimensionalen Kondensation beobachtete und für die Konstante der Bindung a der VAN DER WAALSschen Gleichung die Grössenordnung $5 \cdot 10^{19}$ CGS gefunden hat, so geben die niedrigeren Glieder der Reihe sogar bei sehr grosser Kompression nur Gasschichten. Die niedrigste von RIDEAL untersuchte Fettsäure, Buttersäure, besitzt praktisch eine sehr schwache Bindung im Häutchen. Auf der Grenze Wasser | Benzol gehorcht die Buttersäure streng der Gleichung von VOLMER[1]):

$$\pi(\sigma - b) = RT,$$

d. h. $a = 0$. In der Buttersäure (auf der Grenzfläche Wasser | Benzol) ist die Kettenbindung und die gegenseitige Abstossung von Polargruppen genau kompensiert. Man kann erwarten, dass die ersten Homologe eine negative Konstante a besitzen werden. Es ist aber nicht möglich, dies durch eine unmittelbare Berechnung zu beweisen, infolge des Mangels an Angaben zur Berechnung der Aktivität dieser Lösungen.

Es sind in der Literatur zwei Beispiele der Anwendung der VAN DER WAALSschen Gleichung mit negativem a vorhanden. Der erste Fall ist von MAGNUS[2]) betrachtet worden und bezieht sich auf die Adsorptionsschichten von Gasen (Cl, CO, CO_2, O_2) auf Kohle. MAGNUS versucht auch, die Konstante a mittels eines sehr primitiven Verfahrens aus der elektrostatischen Adsorptionstheorie zu berechnen. Abgesehen davon, dass diese Berechnungen ebenso wie die elektrostatische Theorie selbst ihre Gültigkeit verloren haben, bleibt die Tatsache, dass gegenseitige Abstossung besteht, selbst für ähnliche Adsorptionsschichten in Kraft. Der zweite Fall war neulich von LANGMUIR[3]) betrachtet: Es ist das Verhalten der Caesiumhäutchen auf Wolfram. Die von ihm theoretisch abgeleitete Konstante a und die Zustandsgleichung gibt gut die Versuchsresultate wieder. In beiden Fällen haben wir hier induzierte Dipole; unsere Aufgabe unterscheidet sich prinzipiell, da wir die Wirkung von Dipolen untersuchen, die von vornherein in den Molekeln vorhanden sind.

Wir werden uns hier nur auf die vorläufige orientierende Berechnung der Grösse a beschränken, d. h. auf denjenigen Teil der Kon-

[1]) VOLMER, Z. physikal. Ch. **115**, 255. 1925. [2]) MAGNUS, Z. anorg. Ch. **155**, 67. 1926. [3]) LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **54**, 1252. 1932.

stante a, der durch die Abstossungskräfte der Polargruppen bedingt ist. Die Konstante a wird bekanntlich durch die Berechnung des Virials der Fernwirkungskräfte erhalten. Wenn wir dieses Virial mit dem Buchstaben V bezeichnen, das Potential der Abstossungskräfte durch P, die Avogadrosche Zahl durch N, die Anzahl der Teilchen pro Quadratzentimeter durch n, die Oberfläche pro Mol der Filmsubstanz durch S, so können wir für den Fall zweier Dimensionen

$$V = \frac{a}{S} = \frac{1}{4} N \int r \frac{dP}{dr} dN$$

schreiben.

Beim Einsetzen

$$dN = n \cdot 2\pi r dr$$

und mit Rücksicht darauf, dass $nS = N$, erhalten wir

$$a = \frac{\pi}{2} N^2 \int r^2 \frac{dP}{dr} dr.$$

Das Integral wird hier über den ganzen Raum erstreckt, der von den Molekeln des zweidimensionalen Gases rings um das gegebene Teilchen besetzt ist.

In dieser Formel berücksichtigen wir nicht den Faktor der Boltzmannschen Verteilung $e^{-\frac{P}{kT}}$, erstens, weil wir in den Exponenten nicht das Abstossungspotential einsetzen müssen, sondern die gesamte Potentialenergie; da aber die Anziehungskräfte dominieren, so könnte uns dies zu einer gewissen zusätzlichen Verdichtung der Molekeln in der Nähe der betrachteten Molekel führen und die zu berechnende Grösse etwas vergrössern, ohne ihre Grössenordnung zu ändern; zweitens wäre diese Zunahme gering, da wir die Berechnung wie für eine stark zusammengedrückte Schicht (zweidimensionale Flüssigkeit) ausführten und der Boltzmannsche Faktor die Dichte der zweidimensionalen Phase nicht beträchtlich ändern kann. Als untere Grenze des Integrals erscheint der Radius der Molekel (für fette Säuren ist er von der Ordnung 2·5 Å). Als obere Grenze kann praktisch die Unendlichkeit angenommen werden.

Das Potential P für die parallel orientierten Dipole wird dann

$$P = \frac{3\mu^2}{\varepsilon r^3}.$$

Daraus erhalten wir

$$a_1 = \frac{-9\pi N^2 \mu^2}{2\varepsilon} \int_{2{\cdot}5}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \frac{9\pi N^2 \mu^2}{2\varepsilon r_0} = \frac{9\pi \cdot 36 \cdot 10^{46} \cdot 10^{-36}}{2 \cdot 80 \cdot 2{\cdot}5 \cdot 10^{-8}} \cong 7 \cdot 10^{18} \text{ CGS}.$$

Die Verflüssigungswärme wird aus der Gleichung von VAN DER WAALS wie $\frac{a}{S}$ bestimmt. In diesem Falle wird sie als Differenz zweier Grössen erhalten

$$\frac{a}{S} = \frac{a_2}{S} - \frac{a_1}{S},$$

wo S die Fläche eines Grammols des Stoffes im verflüssigten Zustand ist.

Für den Übergang der Gashäutchen von langen Fettsäuren in die „ausgedehnten" (expanded) ist diese Wärme von der Grössenordnung 1000 cal/Mol. Für die „expanded"-Häutchen der Fettsäuren ist S von der Grössenordnung $\cong 30\ \text{Å}^2 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1{\cdot}8 \cdot 10^9\ \text{cm}^2$. Daraus erhalten wir:

$$\frac{a_1}{S} = \frac{7 \cdot 10^{18}}{1{\cdot}8 \cdot 10^9} \cong 4{\cdot}10^9\ \text{Erg/Mol} = 100\ \text{cal/Mol}.$$

Der Umstand, dass wir eine zehnmal kleinere Grössenordnung erhalten haben, ist kein Widerspruch, weil wir bei der Berechnung der Konstante a angenommen haben, dass die Kräfte durch die Dielektrizitätskonstante des Wassers 80 mal geschwächt sind. Bei der Dehydratation, wenn die Wirkung des Wassers beträchtlich kleiner wird, nimmt diesen Anteil der Konstante a in der Gleichung von VAN DER WAALS zu. Derjenige Teil des inneren Druckes, welcher durch die Abstossungskräfte bedingt ist, beträgt in einem „ausgedehnten" Häutchen

$$\pi = \frac{a_1}{S^2} = \frac{7 \cdot 10^{18}}{1{\cdot}8^2 \cdot 10^{18}} = 2\ \text{Dyn/cm}.$$

Der äussere Druck π in einem „ausgedehnten" Häutchen ist für lange Fettsäuren und Zimmertemperatur von der Grössenordnung von Zehnteln Dyn/cm. Auf diese Weise bestätigt die quantitative, wenn auch rohe Überschlagsrechnung unsere Annahme, dass die Kräfte der gegenseitigen Abstossung polarer Gruppen in einer monomolekularen Schicht eine beträchtliche Rolle in der Grösse des zweidimensionalen Druckes π spielen müssen.

IV. Wir wollen nun noch eine interessantere Folgerung des hier dargelegten Standpunktes berühren. Stellt man ein Häutchen aus einer Mischung von zwei Stoffen (welche verschiedene Polargruppen haben) her, in welchem die Dipole der Nachbarmolekeln nicht parallel sondern antiparallel geordnet sind, so werden in einem derartigen Häutchen die Polargruppen zusätzliche Anziehungskräfte zwischen den Molekeln bilden und auf diese Weise die VAN DER WAALSsche Konstante a erhöhen. Es ist leicht, ein derartiges Häutchen herzustellen,

und zwar mittels Mischung zweier oberflächenaktiver Stoffe mit Polargruppen, in welchen die Dipole in die entgegengesetzte Richtung in bezug auf den nichtpolaren Teil der Molekeln gerichtet sind[1]). Für die Mehrzahl der Polargruppen, denen wir in der organischen Chemie begegnen, ist die relative Dipolrichtung bekannt (aus den Messungen der elektrischen Momente der Bisubstitutionsprodukte des Benzols). Von den Polargruppen besitzt nur die Aminogruppe eine Dipolrichtung, die (in bezug auf den nichtpolaren Teil der Molekel) allen anderen Polargruppen entgegengesetzt ist. Folglich muss man, um den obenerwähnten Versuch zu verwirklichen, als eine Komponente des Gemisches ein Amin wählen. Diese Überlegung wird durch das vorhandene Versuchsmaterial über die Häutchen nichtlöslicher Stoffe glänzend bestätigt.

Die Versuche über die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen aus der Lösung der binären Gemische wurden öfters durchgeführt[2]). Bei kleinen Konzentrationen beeinflussen sie sich gegenseitig gar nicht. Bei grossen Oberflächenkonzentrationen fangen sie an einander herauszudrängen. Und nur in einem Falle[3]) haben zwei Stoffe die gegenseitige Adsorption aus der wässerigen Lösung erhöht. Dies geschah im Falle des binären Systems Phenol—Anilin, d. h. gerade dann, wenn einer der oberflächenaktiven Stoffe die Amingruppe NH_2 besitzt. Es ist leicht zu ersehen, dass diese erhöhte Adsorption eine Folge der Molekelrichtung in der Adsorptionsschicht ist. In der Lösung selbst fehlt bei den kleinen Konzentrationen, bei welchen der Versuch durchgeführt wird, die Wechselwirkung.

Nun wollen wir zwei Fälle betrachten, einen mit der Anwesenheit der Bindung und den anderen beim Fehlen der letzteren. Im ersten Falle wird die Zustandsgleichung des Häutchens

$$\pi S = RT \tag{1}$$

(der Einfluss der Konstante b ist für uns in diesem Falle belanglos, deshalb werden wir ihn gar nicht in Betracht ziehen).

Andererseits haben wir für die Adsorption aus der Lösung die Grundgleichung von Gibbs

$$q = -\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc}. \tag{2}$$

---

[1]) Estermann, Ergebn. d. exakt. Naturw. 8. [2]) Szyszkowski, Z. physikal. Ch. **64**, 385. 1908. Berczeller, Koll. Z. **23**, 31. 1918. Windisch und Dietrich, Koll. Z. **26**, 193. 1920. Windisch und Osswald, Z. physikal. Ch. **99**, 172. 1921. [3]) Wagner, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 389. 1929.

Hier bedeutet γ die Oberflächenspannung der Lösung, c die Konzentration, q die Konzentration des Stoffes in der Oberflächenschicht in Grammol/cm.

Nehmen wir an, dass γ_0 die Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit ist, dann erhalten wir

$$\pi = \gamma_0 - \gamma; \quad \frac{d\gamma}{dc} = -\frac{d\pi}{dc}.$$

Ausserdem ist

$$q = \frac{1}{S}.$$

Wenn wir dies in die Gleichung (2) einsetzen und die Formel (1) berücksichtigen, dann wird

$$q = \frac{c}{RT}\frac{d\pi}{dc} = \frac{c}{RT}\frac{d\pi}{dq}\frac{dq}{dc} = c\frac{dq}{dc}.$$

Durch Integrieren dieser Gleichung erhalten wir

$$q = kc.$$

Führen wir jetzt dieselbe Berechnung für den zweiten Fall, d. h. bei der Anwesenheit der Bindungskräfte, aus. Die Zustandsgleichung wird in diesem Falle

$$\left(\pi + \frac{a}{S^2}\right)S = RT.$$

Die Differentialgleichung wird:

$$q = c\left(1 - \frac{2aq}{RT}\right)\frac{dq}{dc}.$$

Daraus erhalten wir durch Integrieren

$$qe^{-\frac{2aq}{RT}} = kc.$$

Mit anderen Worten, um diese Konzentration q des Stoffes auf der Oberfläche zu erhalten, muss man im zweiten Falle im Volumen eine Konzentration c_2 haben, die kleiner ist als im ersten Falle wegen

$$\frac{c_2}{c} = e^{-\frac{2aq}{RT}}.$$

Wenn

$$aq = \frac{a}{\sigma} = 100\,\text{cal}$$

ist, so ist

$$\frac{c_2}{c_1} \cong e^{-\frac{1}{3}} \cong \frac{1}{1{\cdot}4}.$$

In der Tat wird ein Verhältnis $\frac{c_2}{c_1} \cong \frac{1}{2}$ beobachtet, das also der Grössenordnung nach der berechneten Grösse nahe ist.

Auf diese Weise dient diese Erscheinung, die bis jetzt ganz unverständlich war, als ein nochmaliger Beweis der Richtigkeit der von uns eingeführten Hypothese über die elektrostatische Wechselwirkung von Polargruppen in der Adsorptionsschicht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde systematisch die Dehydratation der nichtlöslichen Adsorptionsschichten des Cetylalkohols und der Ölsäure auf wässerigen Lösungen von Elektrolyten und Glykose untersucht.

2. Dabei ordnet sich die Wirkung von Kationen und Anionen in lyotropen Reihen an.

3. Es wird bewiesen, dass die Dehydratation mit der elektrostatischen Wechselwirkung polarer Gruppen in der Adsorptionsschicht verbunden ist.

4. Es wird gezeigt, wie sich die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht bei der Dehydratation ändert.

Leningrad, Institut für chemische Physik, Laboratorium für Oberflächenerscheinungen.

Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren?

(6. Mitteilung über Reaktionsmechanismus[1]).)

Von

Otto Schmidt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 4. 33.)

Es gibt zwei Klassen von Hydrierungskatalysatoren. In diesen ist der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung ganz verschieden.

I. Versuchsergebnisse.

Es erscheint von theoretischem Standpunkt aus wichtig zu wissen, welche Elemente Hydrierungskatalysatoren sind. Wir wollen diese Frage im folgenden prüfen. Hierbei wird es notwendig sein festzulegen, bei welcher bestimmten Reaktion und unter welchen Bedingungen diese Prüfung erfolgen soll. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dass alle Reaktionen, bei denen Wasserstoff unter Vermittlung von metallischen Katalysatoren aufgenommen wird, den gleichen Mechanismus besitzen. So wird z. B. Nitrobenzol durch Wasserstoff in guter Ausbeute in Anilin verwandelt, wenn man Blei[2]) oder Silber[3]) als Katalysatoren verwendet, während Silber[4]) zur Hydrierung von Kohlenstoffdoppelbindungen nicht befähigt und Blei bei diesen Reaktionen ein Kontaktgift ist[5]).

Wir wählen im folgenden die Äthylenhydrierung als Prüfstein für die Fähigkeit eines Elementes, die Kohlenstoffdoppelbindung zu hydrieren, und nennen ein Element, das diese Fähigkeit besitzt, aktiv; wir prüfen die Elemente selbst, ohne Zusatz, da es unmöglich ist, festzustellen, welche Komponente einer Mischung Katalysator oder Aktivator ist. Wir wählen zur Prüfung lediglich mässige Reaktionsbedingungen: $t = 0°$ bis 200° C, $p = 1$ Atm. Die Katalysatoren verwenden wir alle in feinverteiltem Zustand. Zum Zustandekommen der Hydrierung ist diese Reaktionsbedingung nicht in allen Fällen unbedingt erforderlich; so reagieren die Metalle der ersten Klasse auch in nicht aufgelockertem Zustand; von der zweiten Klasse ist das Palladium

[1]) 5. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **165**, 133. 1933. [2]) P. Sabatier, La Catalyse, S. 101. [3]) D. R. P. 263396. [4]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **118**, 213. 1925. [5]) Vgl. die Ergebnisse meiner Versuche über Blei enthaltende Nickelkontakte: Z. physikal. Ch. **118**, 237, Tabelle 9, Nr. 138a und 138b. 1925.

befähigt, die Äthylenhydrierung auch dann zu hydrieren, wenn das Metall nicht aufgelockert ist und eine glatte, glänzende Oberfläche hat[1]); doch ist die Aktivität in diesem Falle wesentlich kleiner, als wenn man das Palladium in Form von Palladiumschwarz anwendet. Um daher Vergleichswerte zu bekommen, wurden alle Metalle in den Zustand einer höchstmöglichen Verteilung übergeführt.

Wie ich früher gezeigt habe[2]), ist der aktive Zustand des Katalysators daran geknüpft, dass das Element als solches vorliegt; es ist aber häufig ausserordentlich schwierig oder gar unmöglich, mit Hilfe der üblichen Methoden bestimmte Elemente in feinverteiltem Zustand zu erhalten. Unsere gebräuchlichen Hydrierungskatalysatoren sind die Elemente der Eisen- und Platingruppe und das Kupfer in feinverteiltem Zustand. Sie werden leicht in diesem Zustand durch Reduktion z. B. der zugehörigen Oxyde mit Wasserstoff erhalten, da die Reaktion:

$$MeO + H_2 = Me + H_2O \qquad (1)$$

exotherm oder nur schwach endotherm ist. Wenn aber die Wärmetönung der Reaktion (1), wie z. B. beim MnO stark endotherm ist, dann führt eine Reduktion nur bei hohen Temperaturen und unter bestimmten Bedingungen zum Ziel[3]) und liefert nicht mehr aufgelockerte, feinporige[4]), aktive Kontakte, sondern inaktive Reguli von Kristallen.

Man kann in vielen Fällen feinverteilte Metalle erhalten, wenn man aus den Amalgamen in hohem Vakuum das Quecksilber durch mässiges Erhitzen entfernt. So liessen sich aus den Amalgamen von Chrom und Mangan aktive Kontakte erhalten. Alkali- und Erdalkalimetalle erhielt ich auf folgendem Wege in feinverteiltem Zustand: Die Elemente wurden im Vakuum sublimiert, in trockenem, flüssigem Ammoniak gelöst und dann auf Quarzringen durch Verdampfen des Ammoniaks niedergeschlagen.

Die Hydrierung des Äthylens ist von vielen Seiten studiert worden. Die Tabelle 1 enthält die bisherigen Ergebnisse mit den Literaturangaben und die eigenen; mit Rücksicht auf die ausserordentlich grosse Zahl der Publikationen sind die fremden Arbeiten nur soweit zitiert, als dies nötig erschien.

---

[1]) O. Bredig und R. Allolio, Z. physikal. Ch. **126**, 41. 1927. [2]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **118**, 213. 1925. [3]) H. v. Wartenberg, T. Broy und R. Reinicke, Z. Elektrochem. **29**, 214. 1923. [4]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 133. 1933.

Tabelle 1. Die Aktivität von feinverteilten Elementen bei der Hydrierung von Äthylen. 0 = inaktiv, 1 = schwach, 2 = mittel 3 = stark aktiv.

1. Gruppe		2. Gruppe		4. Gruppe		7. Gruppe	
Na	0 [1] [2] [3]	*Ca*	2 [8] [3]	*C*	0 [11]	*Mn*	3 [3]
K	0 [1] [2] [3]	*Sr*	2 [3]	*Pb*	0 [5] [12]	*Re*	2 [3] [14]
Rb	0—1 [3]	*Ba*	2 [3]				
Cs	2 [1] [3]	*Zn*	0 [3] [5] [9] [10]	5. Gruppe		8. Gruppe	
Cu	3 [3] [4] [5] [6]	*Hg*	0 [9]	*As*	0 [9]	*Fe*	2 [3] [4] [5]
Ag	0 [5] [7]			*Bi*	0 [13]	*Co*	3 [3] [4] [5]
Au	0 [5] [6]	3. Gruppe				*Ni*	3 [3] [4] [5]
		Al	0	6. Gruppe		*Pd*	3 [3] [15]
		Tl	0 [3]	*Cr*	3 [3]	*Pt*	3 [3] [16]

Äthylen wird von Wasserstoff sehr leicht hydriert; ein aktives Nickel hydriert Äthylen schon bei −100° C mit grosser Geschwindigkeit; man wird bei dieser Reaktion daher auch noch schwache Aktivitäten feststellen können. In der zweiten Kolumne der Tabelle 1 sind die Aktivitäten der einzelnen Elemente mit den Ziffern 0 bis 3 bewertet, wobei 0 inaktiv, 1 schwach, 2 mittel, 3 stark aktiv bedeutet; diese Bewertung ist in den meisten Fällen das Resultat zahlreicher eigener Versuche, wobei mit grösster Sorgfalt aktivierende wie vergiftende Zusätze ausgeschlossen wurden; trotzdem haben die angegebenen Zahlen nur die Bedeutung von Näherungswerten, die jedoch für die folgenden Überlegungen genügen.

Die Angaben über die Aktivität des Zinks lauten in der Literatur verschieden. Nach MAXSTED [17]) ist Zink ein Kontaktgift für Platin und

[1]) D. G. HILL und G. B. KISTIAKOWSKY, J. Am. chem. Soc. **52**, 892. 1930. [2]) R. N. PEASE und L. STEWART, J. Am. chem. Soc. **47**, 2763. 1925. [3]) O. SCHMIDT, siehe diese Arbeit. [4]) P. SABATIER, Die Katalyse, S. 145ff. Ann. Chim. (8) **4**, 436. 1905. [5]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **118**, 208ff. 1925. [6]) R. N. PEASE, J. Am. chem. Soc. **45**, 1196, 2235. 1923. **47**, 1235. 1925. [7]) V. N. MORRIS, J. physical Chem. **31**, 1220. 1927. [8]) R. N. PEASE, J. Am. chem. Soc. **47**, 2763. 1925. [9]) E. B. MAXSTED, J. chem. Soc. London **119**, 225. 1921. [10]) I. G. Farbenindustrie (A. MITTASCH), D. R. P. 441433, Kl. 120. [11]) C. SCHUSTER, Z. Elektrochem. **38**, 615. 1932. [12]) E. B. MAXSTEDT, J. chem. Soc. London **117**, 1501. 1920. [13]) E. B. MAXSTEDT, Chem. Age **7**, 816. 1922. [14]) H. TROPSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2149. 1930. [15]) H. v. WARTENBERG und G. KRAUSE, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 105. 1930. G. PAAL und W. HARTMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 994. 1915. [16]) G. B. TAYLOR, J. physical Chem. **34**, 748. 1930. H. W. WALKER, J. physical Chem. **31**, 961. 1927. [17]) E. B. MAXSTED, J. chem. Soc. London **119**, 225. 1921.

Palladium. MITTASCH[1]) fand, dass eine Mischung von ZnO, Cr_2O_3 und UO_3 nach der Reduktion einen ausgezeichneten Katalysator für die Hydrierung von Äthylen liefert. Ich fand, dass feinverteiltes Zink, das durch die Einwirkung von Magnesium auf Zinkchlorid in alkoholischer Lösung entsteht, ein mittelaktiver Hydrierungskatalysator ist[2]).

Weitere Versuche auf diesem Gebiete zeigten jedoch, dass ein aus sorgfältig gereinigten Zinkverbindungen hergestellter Kontakt bei Abwesenheit aktiver Metalle oder Aktivatoren keine nennenswerte Aktivität hat, so dass feinverteiltes Zink in reinem Zustand unter den gewählten Bedingungen nicht als Katalysator der Äthylenhydrierung betrachtet werden kann.

In der Zusammenstellung auf Tabelle 1 sind die seltenen Erden nicht enthalten; die Untersuchung über die Aktivität der verschiedenen Vertreter dieser Gruppe ist noch nicht abgeschlossen.

II. Die Einordnung der aktiven Elemente.

A. Atomvolumen.

Ordnet man die aktiven Elemente nach ihrer Stellung auf der Atomvolumenkurve, so findet man sie an zwei ganz verschiedenen Stellen und es ergibt sich daher die folgende Einteilung:

Erste Klasse: *Rb*, *Cs*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, also die Metalle der Alkaligruppe mit hohem Atomgewicht und die Erdalkalimetalle. Diese Elemente stehen auf oder in der Nähe der Maxima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve. Von den Alkalimetallen besitzt das Kalium unter den Versuchsbedingungen noch keine Aktivität, das Rubidium nur eine schwache, das Caesium eine mittlere; die Aktivität wächst also hier mit dem Atomvolumen. Die Aktivität des einwertigen Caesiums ist praktisch die gleiche wie die der zweiwertigen Elemente der Erdalkaligruppe, deren Atomvolumen kleiner ist.

Zweite Klasse: *Cr*, *Mn*, *Re*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Pd*, *Pt*. Alle diese Elemente stehen auf den Minima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve. Hierher gehören alle typischen Hydrierungskatalysatoren; die Aktivität dieser Elemente ist im allgemeinen gross und im allgemeinen um so grösser, je kleiner ihr Atomvolumen ist; so fällt in der Reihe der Eisengruppe *Fe*, *Co*, *Ni* das Atomvolumen, während die Aktivität steigt[3]).

[1]) I. G. Farbenindustrie (A. MITTASCH), D. R. P. 411433, Kl. 12o.
[2]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. 118, 209. 1925. [3]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. 118, 209. 1925 sowie eine demnächst erscheinende Arbeit.

Das Atomvolumen V wird gemessen durch das Verhältnis $\frac{A}{D}$, wo A das Atomgewicht und D die Dichte im festen Zustand ist. Da das Verhältnis der Abstände der Atomoberflächen im Kristall zu den Atomdurchmessern klein und überdies annähernd konstant ist, kann man das Atomvolumen als ein angenähertes Mass für das wahre Volumen des Atoms ansehen[1]).

Für solche Elemente, die einen ähnlichen Atombau haben, gilt die einfache Beziehung:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2}{r_1} = \frac{V_2}{V_1},$$

d. h. die Ionisierungsspannungen I_1 und I_2 sind umgekehrt proportional den Atomradien bzw. den Atomvolumina. Die uns hier besonders interessierenden Austrittsarbeiten sind in der Regel um einige Volt kleiner als die Ionisierungsspannungen, wie die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Ionisierungsspannungen I in Volt, Austrittsarbeiten Φ in Volt und Ionenradien in Å (nach GOLDSCHMIDT) in den Klassen I und II.

	Klasse I							Klasse II					
	Na	*K*	*Rb*	*Cs*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Fe*	*Co*	*Ni*	*Cu*	*Pd*	*Pt*
I	5·1	4·3	4·2	3·9	6·1	5·7	5·2	7·8	8·1	7·6	7·7	8·1	8·9
ϕ	1·8	1·6	1·5	1·4	2·2	1·8	1·6	4·0	4·3	4·4	4·0		5·5
r^+	0·98	1·33	1·49	1·65									
r^{++}					1·06	1·27	1·43	0·82	0·80	0·78	0·83		

Als Austrittsarbeiten sind für die erste Klasse diejenigen Zahlen angegeben, die aus dem Emissionsstrom der Metallverbindungen (meist Oxyde) berechnet sind[2]). Es ist heute noch nicht mit Sicherheit festgestellt, bis zu welchem Grade das glühende Oxyd an der Kathodenoberfläche unter Freiwerden von Sauerstoff zu reinem Metall reduziert wird. Die gemessene Austrittsarbeit ist daher wahrscheinlich ein Mittelwert zwischen der des reinen Metalls und der des Oxyds. Dies dürften aber gerade die Werte sein, die denjenigen von Kontakten der Metalle der Alkalien und Erdalkalien nahe kommen, da die Herstellung und Erhaltung vollkommen oxydfreier Kontakte gerade in

[1]) EUCKEN, Grundriss der physikalischen Chemie, S. 344 bis 345. 1922.
[2]) Handb. d. Physik **14**, 72, 73. 1927. Für *Na* und *K* sind die Ablösungsarbeiten von GÜNTHERSCHULZE für die Metalle ermittelt worden (Z. Physik **32**, 138. 1925); er fand 1·82 und 1·55 Volt in Übereinstimmung mit obigen Werten.

dieser Klasse praktisch vollkommen unmöglich ist. In einigen Fällen, z. B. beim *Cs*, sind auch die Werte von annähernd reinen Metalloberflächen bestimmt; diese liegen beim *Cs* nicht unerheblich unter den für das Oxyd berechneten (0·71 gegen 1·36 Volt). Bei *Na* und *K* sind die Werte jedoch praktisch identisch (siehe oben). Für die zweite Klasse sind die Werte der Emission der reinen Metalle angegeben.

Die Elemente der ersten Klasse finden in der Technik zu einem anscheinend ganz heterogenen Zweck Verwendung: in den Oxydkathodenröhren. Hier wird die niedrige Austrittsarbeit der Mischung von Oxyden und Metallen benutzt, um Verstärkerröhren herzustellen. ROTHE[1]) hat die Austrittsarbeit einiger technischer Röhren gemessen und Werte der Austrittsarbeit bis zu 0·6 Volt gefunden; dies sind Energien von der Grösse der normalen Adsorptionswärmen, die bei jeder heterogenen Gasreaktion leicht geliefert werden können. An der Oberfläche dieser Metalle sind somit Elektronen leicht verfügbar; von diesem Umstand wird in den Verstärkerröhren Gebrauch gemacht; in unserem Falle wird durch sie, wie wir sehen werden, die Aktivierung des Wasserstoffes bewirkt.

Die Verhältnisse an der Oberfläche eines Metalls der zweiten Klasse sind jedoch ganz verschieden. Die Elektronenaffinität der Oberfläche ist gross. Wenn ein Metallatom der ersten Klasse, z. B. *K*, eine erhitzte Oberfläche eines Metalls der zweiten Klasse trifft, dann verliert das *K*-Atom sein Valenzelektron und verlässt die Oberfläche als positives Ion, wie LANGMUIR und KINGDOM[2]) sowie KUNSMAN[3]) gezeigt haben. Diese Metalle emittieren daher schon bei mässigem Erhitzen positive Ionen der Alkalimetalle, die in jedem technischen Metall vorhanden sind.

B. Lückenelemente.

Alle Elemente der zweiten Klasse sind „Lückenelemente" im Sinne von THOMSON und BOHR; wir verstehen unter Lückenelementen solche, deren letzte innere Elektronenschale unvollständig ist. Sie sind in der Anordnung von BOHR und THOMSON in Klammern gesetzt. Zink, das zwar einen sehr kleinen Atomradius hat, aber kein Lückenelement ist, besitzt unter den Reaktionsbedingungen praktisch keine Aktivität.

---

[1]) H. ROTHE, Z. Physik **36**, 757. 1926. W. HEINZE, Ann. Physik (5) **16**, 41. 1933 findet nach einer anderen Methode höhere Werte. [2]) LANGMUIR und KINGDOM, Science **57**, 58. 1923. Physic. Rev. **21**, 380. 1923. [3]) KUNSMAN, Pr. Nat. Acad. Washington **12**, 659. 1928.

Eine charakteristische Eigenschaft der Salze dieser Lückenelemente ist die Bildung von gefärbten wässerigen Lösungen. FAJANS[1]) hat gezeigt, dass die Farbe dieser Lösungen durch Deformation der Wassermoleküle durch die starken Felder dieser kleinen Ionen hervorgerufen wird. Auch Kupfer, das in der BOHRschen Anordnung nicht als Lückenelement gekennzeichnet ist, gibt in zweiwertigem Zustand gefärbte Ionen. Im Atomspektrum des Kupfers gehört ein Teil der Linien einem alkaliähnlichen Typ an, hat eine vollbesetzte *M*-Schale und nur ein Valenzelektron in der *N*-Schale mit der Elektronenanordnung:

$$2\,|\,2\;6\,|\,2\;6\;10\,|\,1,$$

ein anderer Teil gehört einem anderen Typ an, der entsteht durch Übergang eines $3d$-Elektrons in die *N*-Schale; er hat die Anordnung[2]):

$$2\,|\,2\;6\,|\,2\;6\;9\,|\,2.$$

Diese letztere Anordnung ist die eines Lückenelementes. Auch die sehr aktiven Elemente *Cr* und *Mn* sowie das etwas schwächer aktive *Re* gehören zu den Lückenelementen, wie die meisten anderen der den Aktivatoren zugrunde liegenden Elemente (*Ti*, *Mo*, *W*, *U*). Es ist mir bisher nicht gelungen, diese letzteren Elemente in feinverteiltem Zustand zu erhalten, so dass ich über ihre Aktivität in metallischer Form nichts aussagen kann.

C. Hydride.

In der ersten Klasse werden Hydride leicht und unter starker positiver Wärmetönung gebildet. Die Wärmetönung beträgt pro Mol H_2 bei den Erdalkalien und dem Lithium etwa 40 kcal, bei *Na* 25·6 kcal[3]); die Hydride sind wahre Salze, in denen der Wasserstoff die Funktion eines negativen Ions hat[4]).

Dagegen ist in der zweiten Klasse nur Kupferhydrür *CuH* als wohldefiniertes Hydrid bekannt; dieses Hydrid kann jedoch nicht durch Einwirkung von Wasserstoff auf Kupfer bei mässigen Bedingungen entstehen; seine Bildungswärme ist, wie SIEVERTS fand, mit 10·2 kcal negativ[5]), sein Dissoziationsdruck würde daher bei 200° C 10^{11} Atm. betragen. *CuH* entsteht bekanntlich nur auf indirekten Wege: durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Kupfersalze.

---

[1]) K. FAJANS, Naturw. **11**, 166. 1923. [2]) Handb. d. Experimentalphysik **22**, 258. 1929. [3]) H. HAGEN und A. SIEVERTS, Z. anorg. Ch. **185**, 265. 1930. [4]) K. MOERS, Z. anorg. Ch. **113**, 179. 1920. [5]) A. SIEVERTS und A. GOTHA, Z. anorg. Ch. **172**, 27. 1928. Lieb. Ann. **453**, 289. 1927.

Die Existenz anderer Hydride dieser Klasse, die sich bei mässigen Temperaturen mit freiem Wasserstoff bilden sollen, erscheint fraglich. Nach den Angaben von SCHLENK und WEICHSELFELDER[1]) sollen bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelchlorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther die Nickelwasserstoffe NiH_2 und NiH entstehen. Ich konnte die Angaben trotz mehrfacher Nacharbeitung nicht bestätigen.

Dagegen wurden unter extremen Bedingungen (Lichtbogen) eine Reihe von Metallhydriden von MECKE[2]) spektroskopisch gefunden und gemessen.

Offenbar sind die Hydride der Klasse II bei mittleren Temperaturen in kompaktem Zustand sehr unbeständig, wenn sie überhaupt existenzfähig sind. FRANKENBURGER[3]) konnte zeigen, dass atomares Eisen Wasserstoff aufnimmt unter Bildung eines Komplexes, in dem das Verhältnis $Fe:H_2 = 1$ ist, der aber sofort zerfällt, wenn weitere Eisenatome sich an ihn anlagern können; dann sinkt der Wasserstoffgehalt; die experimentell ermittelten Werte für den Komplex Fe_xH_2 liegen für x zwischen 2 und 11. Offenbar wird der Wasserstoff aus dem Komplex Fe_xH_2 durch atomares Eisen verdrängt.

In den meisten Fällen wird der Wasserstoff von den kompakten Metallen dieser Klasse unter Bildung einer festen Lösung aufgenommen, wie HOITSEMA[4]) beim Palladium gezeigt hat. Der vom Palladium gelöste Wasserstoff hat die Funktion eines positiven Ions[5]). Das gleiche gilt für die anderen Elemente dieser Klasse, wie ich gezeigt habe[5]).

Wir fassen nunmehr die charakteristischen Unterschiede der beiden Klassen noch einmal zusammen:

Erste Klasse: Die Metalle der Alkaligruppe mit hohem Atomgewicht und die Erdalkalimetalle; diese Elemente stehen auf oder in der Nähe der Maxima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve. Sie sind ein- bis zweiwertig, liefern beständige Hydride, in denen der Wasserstoff als negatives Ion funktioniert und sind durch kleine Austrittsarbeit und schwache Felder der Metallionen ausgezeichnet.

---

[1]) W. SCHLENK und TH. WEICHSELFELDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2230. 1923. [2]) R. MECKE, Z. Physik **42**, 393. 1927. [3]) W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **35**, 590. 1929. [4]) C. HOITSEMA, Z. physikal. Ch. **17**, 1. 1895. [5]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 133. 1933.

Zweite Klasse: Die Metalle der Eisen- und Platingruppe, ferner Kupfer, Chrom, Mangan. Sie stehen auf den Minima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve. Sie sind Lückenelemente, mehrwertig; die unbeständigen Hydride bilden sich bei mässigen Temperaturen mit freiem Wasserstoff in kompakter Form nicht. Sie geben mit Wasserstoff feste Lösungen, in denen der Wasserstoff als positives Ion fungiert. Die Elemente sind durch grosse Austrittsarbeit und durch starke Felder der Metallionen ausgezeichnet.

Beide Klassen sind somit scharf voneinander unterschieden. Das weist auf Verschiedenheit des Mechanismus der Wasserstoffaktivierung hin.

III. Mechanismus der Wasserstoffaktivierung.

Die Arbeit, die zur Dissoziation von molekularem Wasserstoff in Atome benötigt wird, beträgt 100 kcal, und ist so gross, dass sie unter mittleren Bedingungen im Gasraum nicht geliefert werden kann:

$$H_2 \longrightarrow 2H - Q;\ Q = 100 \text{ kcal}.$$

Wenn freie Elektronen vorhanden sind, so wird Q vermindert um die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms E_H:

$$H_2 \longrightarrow 2H - Q';\ Q' = Q - 2E_H.$$

Bis in die letzte Zeit war der Wert von E_H zweifelhaft. Joos und Hüttig[1]) gaben die erste Berechnung und fanden $E_H = 23$ kcal. Kasarnowsky und Proskurnin[2]) konnten jedoch zeigen, dass diese Berechnung unrichtig war, weil ihr ein unrichtiger Wert der Dichte von NaH zugrunde lag. Sie fanden $E_H = -1$ kcal. Aber auch dieser Wert war zweifelhaft, weil er mit Hilfe der unsicheren Zahlen der Sublimationswerte der Alkalimetalle berechnet war. Erst in letzter Zeit hat Hylleraas[3]) den Wert von E_H wellenmechanisch berechnet; er fand $E_H = +16{\cdot}3$ kcal, ein Wert, der von Bethe bestätigt wurde[4]) und der theoretisch wohl begründet erscheint. Wir werden ihn im folgenden benutzen. Wir erhalten alsdann für eine Dissoziation von Wasserstoff im Gasraum durch Elektronen:

$$H_2 + 2e^- = 2H^- - 67{\cdot}4 \text{ kcal}.$$

Diese Reaktion wird leichter eintreten, wenn das Wasserstoffmolekül in einem Ionenfeld deformiert ist; die Bildung solcher Felder

[1]) G. Joos und G. Hüttig, Z. Elektrochem. **32**, 201. 1926. [2]) J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, Z. Physik **43**, 512. 1927. [3]) E. A. Hylleraas, Z. Physik **60**, 624. 1930. **63**, 291. 1930. [4]) H. Bethe, Z. Physik **57**, 815. 1929.

haben wir aber mit Rücksicht auf die kleine Austrittsarbeit an der Oberfläche erhitzter Kontakte aus Metallen der ersten Klasse anzunehmen.

Die Aktivierung des Wasserstoffes erfolgt daher offenbar in der ersten Klasse an der Oberfläche mit Hilfe der Elektronen unter intermediärer Bildung von H^- gemäss dem Schema:

$$H_2 + 2e^- + 2Na^+ = 2NaH. \qquad (2)$$

In den Hydriden der Alkalimetalle hat der Wasserstoff die Funktion eines negativen Ions; aber die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ist wesentlich kleiner als die der Halogene, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in der die Affinitätsgrössen in Volt angegeben sind:

	H	F	Cl	Br	J	
$E =$	0·71	4·0	3·9	3·0	3·1	Volt.

Der Radius des negativen Wasserstoffions ist trotz der Kleinheit des Wasserstoffatoms etwa so gross wie der des Fluorions:

	H^-	F^-	Cl^-	Bl^-	J^-
r_i (GOLDSCHMIDT[1])) =	1·54	1·33	1·81	1·96	2·20 Å.

Die Struktur des negativen Wasserstoffions ist daher sehr locker. FAJANS[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in der Reihe der Kupferhalogenide die Farbe immer dunkler wird:

CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	CuJ_2
farblos	gelb-braun	braun-schwarz	nicht existenzfähig

Er erklärt diese Tatsache durch die wachsende Deformation der Elektronenhüllen der Halogenionen, die durch das starke Feld des zweifach geladenen, kleinen Kupferions hervorgerufen wird. Die Zunahme der Färbung beruht auf der wachsenden Fähigkeit der Ionen, deformiert zu werden; diese nimmt vom Fluor zum Jod zu und kann refraktometrisch gemessen werden. Am Ende der Reihe finden wir das CuJ_2, das nicht existenzfähig ist. Hier wird die Deformation des J^- so gross, dass das Elektron abgespalten wird und unter Übergang des zweiwertigen Kupfers in das einwertige mit dem schwächeren Feld neutrale Atome bzw. Moleküle von Jod gebildet werden:

$$Cu^{++} + 2J^- \longrightarrow Cu^+ + J^+ + J \longrightarrow 2CuJ + J_2.$$

---

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT in K. FREUDENBERG, Stereochemie 1933, S. 32.
[2]) K. FAJANS, Z. Krist. **66**, 334. 1928.

Da die Affinität des Wasserstoffes zu Elektronen noch viel kleiner ist als die des Jods und das Volumen des Wasserstoffions beträchtlich ist, so können wir erwarten, dass ein Hydrid noch weniger stabil ist als ein Jodid, wenn das elektrische Feld des Kations das gleiche ist.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist es sehr interessant, dass das Kupferhydrid CuH ein Derivat des einwertigen Kupfers ist, wie SIEVERTS[1]) gezeigt hat, und dass CuH_2 nicht existiert; die Verhältnisse liegen offenbar ähnlich wie beim Kupferjodid.

Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, dass Metallhydride vom Typus MeH_2 unter normalen Bedingungen existieren können, wenn Me einen kleinen Ionenradius hat, wie im Falle von Nickel oder anderen ihm nahestehenden Elementen. In dem starken Feld von Ni^{++} kann H^- nicht existieren und es wird sofort in H bzw. H_2 verwandelt. Ich konnte in der Tat keine Anzeichen von der Existenz eines Nickelhydrids NiH_2 finden, als ich die von SCHLENK und WEICHSELFELDER[2]) beschriebenen Versuche wiederholte, wie bereits oben angegeben. Ich behalte mir vor, die Daten meiner Versuche späterhin mitzuteilen.

HÜTTIG und KRAJEWSKI schliessen aus ihren Messungen über den Dissoziationsdruck des Lithiumhydrids[3]), dass ein Teil der Wasserstoffionen im Gitter frei beweglich sind; sie haben für diese Erscheinung den Ausdruck „vagabundierender Gitterbestandteil" geprägt. Wir werden daher im Innern eines Hydridkristalls der ersten Klasse das Gleichgewicht haben:

$$H^- \rightleftarrows H + e^-,$$

da die Dissoziationsarbeit für H^- schon im Gasraum klein ist und noch kleiner sein wird in einem Medium, dessen Dielektrizitätskonstante grösser ist als Eins.

In der Reihe der Alkalimetalle ist nur das Caesium ein Katalysator von mittlerer Aktivität, während in der Reihe der Erdalkalimetalle alle Elemente diese Aktivität zeigen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in der ersten Klasse Hydride die Zwischenprodukte für die katalytische Hydrierung sind. Die Dissoziationsdrucke dieser Hydride liegen, wie EPHRAIM und MICHEL festgestellt haben[4]), bei Temperaturen unter 350° beträchtlich unter

[1]) A. SIEVERTS und A. GOTHA, Z. anorg. Ch. **172**, 27. 1928. Lieb. Ann. **453**, 289. 1927. [2]) W. SCHLENK und T. WEICHSELFELDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2230. 1923. [3]) HÜTTIG und KRAJEWSKI, Z. anorg. Ch. **141**, 133 bis 160. 1924. [4]) EPHRAIM und MICHEL, Helvetica **4**, 762. 1921.

100 mm; sie sind daher bei den angewandten Versuchsbedingungen ($t = 0°$ bis $200°$, $p = 1$ Atm.) beständig.

Hill und Kistiakowsky[1]) fanden, dass Caesium Äthylen bei Zimmertemperatur hydriert, dass jedoch die Reaktion nach kurzer Zeit infolge Bildung von *CsH* zum Stillstand kommt. *CsH* ist bei Zimmertemperatur recht beständig und reagiert offenbar nur langsam mit Äthylen. Ich fand, dass Caesium bei 200° die Äthylenhydrierung mit mittlerer Geschwindigkeit katalysiert und längere Zeit unverändert wirksam ist.

Man kann aus diesen Versuchsergebnissen wohl nur den Schluss ziehen, dass in der ersten Klasse die Aktivierung des Wasserstoffes dadurch erfolgt, dass zunächst an der Oberfläche des Metalls Hydride gebildet werden, die dann bei der Spaltung die aktiven Formen des Wasserstoffes H^- und H liefern.

Dass in der Reihe der Alkalimetalle nur das Caesium als Katalysator der Äthylenhydrierung geeignet ist, liegt offenbar daran, dass sein Hydrid besonders leicht dissoziiert wird. Nach Bach und Bonhoeffer[2]) zeigt das Lithiumhydrid ein scharfes Absorptionsmaximum bei 2517 ± 2 Å, nach de Boer und Dippel[3]) wird *CsH* von einer Wellenlänge zwischen 2500 und 3000 Å dissoziiert. Genauere Messungen liegen jedoch in letzterem Falle noch nicht vor.

Die zweite Klasse von aktiven Elementen unterscheidet sich von der ersten insbesondere durch die erheblich grössere Austrittsarbeit; die Bildungswärme der Hydride ist, soweit bekannt, negativ. Damit wird eine Hydridbildung im Sinne der Gleichung (2) sehr unwahrscheinlich. Wie ich kürzlich gezeigt habe[4]), ist die im Innern der Kontakte aus den Metallen der Eisen- und Platingruppe, der wichtigsten Gruppen der Klasse II, zunächst auftretende aktive Form des Wasserstoffes die der positiven Ionen, die an der Oberfläche nicht existieren können. Die Aktivierung des Wasserstoffes und die Hydrierung ist bei diesen Katalysatoren eine Reaktion in der festen Lösung; die aktiven Stellen liegen im Innern, nicht an der äusseren Oberfläche. Die Katalysatoren dieser Klasse gehören zu den feinporösen Stoffen, bei denen die Gasaufnahme im wesentlichen im Innern erfolgt. Wie

[1]) D. G. Hill und G. B. Kistiakowsky, Chem. Ztrblt. **1930**, I, 2, 3524. [2]) F. Bach und K. Bonhoeffer, Naturw. **20**, 940. 1932. [3]) J. H. de Boer und C. J. Dippel, Naturw. **21**, 204. 1933. [4]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. (A) **165**, 133. 1933.

bei solchen Stoffen die Sorptionsfähigkeit durch das Verhältnis Porendurchmesser zu Gasmoleküldurchmesser bedingt ist, so wird auch hier die Geschwindigkeit der Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung durch die Sperrigkeit der Moleküle stark beeinflusst.

Wie aus den COEHNschen Arbeiten und meinen Sorptionsmessungen hervorgeht, ist der von den Metallen dieser Gruppe gelöste Wasserstoff ionisiert. Das erste Ionisationsprodukt des molekularen Wasserstoffes ist H_2^+. Dieses ist aber wie H^- wenig beständig und geht bei dem relativ geringen Arbeitsaufwand von 2·5 Volt über in H^+ und H gemäss der Gleichung:

$$H_2^+ \longrightarrow H^+ + H.$$

Die gesamte Spaltungsarbeit gemäss

$$H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^- \longrightarrow H^+ + H + e^-$$

beträgt $15{\cdot}4 + 2{\cdot}5 = 17{\cdot}9$ Volt; es ist bemerkenswert, dass das Ionisationspotential $Me^+ \rightarrow Me^{++}$ in dieser Klasse von annähernd derselben Grösse ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Cr	*Fe*	*Ni*	*Cu*	*Pd*
$I = 16{\cdot}6$	16·5	18·2	17·8[1])	19·8 (?).

In der zweiten Klasse ist somit das Wasserstoffmolekülion offenbar die erste Zwischenstufe des aktivierten Wasserstoffes, das dann in H^+ und H übergehen kann.

IV. Übersicht über die aktiven und inaktiven Elemente.

Wir haben bisher zwei Klassen von aktiven Elementen besprochen: die Alkali- und Erdalkalimetalle, die auf den oder in der Nähe der Maxima der grossen Perioden stehn und die Elemente, die auf den Minima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve stehen, insbesondere die Elemente der Eisen- und Platingruppe. Zur ersten Gruppe gehören keine, zur zweiten nur Lückenelemente.

Vielleicht gehört hierhin noch eine dritte Klasse: Die der seltenen Erden, die auf der Atomvolumenkurve zwischen den beiden ersten steht und die im wesentlichen Lückenelemente enthält. Denn nach den Angaben von E. P. 325695 ist das *Ce* bei höheren Temperaturen

---

[1]) Kupfer besitzt zwei zweite Ionisationspotentiale 17·8 und 20·5 Volt, die den Übergängen entsprechen:

Cu^+	2	6	10			
	2	6	9	1	20·5 Volt	17·8 Volt
Cu^{++}	2	6	9			

(vgl. A. G. SHENSTONE, Physic. Rev. **29**, 380. 1927. **31**, 317. 1927).

ein Hydrierungskatalysator. Diese Elemente liefern feste Hydride, deren Bildungswärme pro Mol H_2 der der Erdalkalimetalle entspricht (40 kcal H_2).

Es ist mir erst in letzter Zeit gelungen, diese Elemente in feinverteiltem Zustand zu erhalten. Die Untersuchung ist jedoch noch nicht abgeschlossen und ich möchte mir daher das Urteil vorbehalten.

Es dürfte noch die Frage von Interesse sein, welche Elemente keine Hydrierungskatalysatoren sind. Für die Zwecke der heterogenen Katalyse, um die es sich hier handelt, kommen natürlich gasförmige Elemente nicht in Frage und so scheiden schon aus diesem Grunde — von allen anderen abgesehen — die Edelgase, Stickstoff, Sauerstoff und die Halogene aus.

Es sind nun alle festen Elemente, welche gasförmige Hydride liefern, wie *C*, *Sn*, *Pb*, *As*, *Sb*, *Bi* unfähig, die Äthylenhydrierung unter den gewählten Versuchsbedingungen zu katalysieren. Dies ist offenbar in der Natur dieser Hydride begründet. Die hierhin gehörigen Elemente sind durchweg vier- oder dreiwertig. Der gasförmige Charakter dieser Hydride beruht darauf, dass das Zentralatom oder Ion von den Wasserstoffatomen oder Ionen völlig oder nahezu völlig umhüllt ist, so dass das Zentralatom oder Ion keine bemerkenswerten Anziehungskräfte auf benachbarte Moleküle bzw. deren Ionen oder Elektronen ausüben kann[1]). Die Abschirmung ist um so stärker, je grösser die Zahl der an das Zentralatom gebundenen Ionen und je grösser das Verhältnis von Radius von einhüllendem Atom oder Ion zu dem des zentralen Atoms oder Ions ist.

Während in den Klassen I und II die Hydride wenig beständig oder gar nicht existenzfähig sind, sind sie hier sehr beständig und dementsprechend reaktionsträge; das Methan dissoziiert erst bei hohen Temperaturen. Die entsprechenden Elemente sind für Hydrierungszwecke bei mässigen Temperaturbedingungen ungeeignet.

Während in der ersten Klasse die Aktivierung des Wasserstoffes über die negativen Wasserstoffionen verläuft, führt sie in der zweiten über die positiven; beide primär entstehenden Ionen H^- und H_2^+ sind relativ instabil; der Energieaufwand für die Dissoziation von H^- gemäss der Gleichung:

$$H^- \longrightarrow H + e^-$$

beträgt im Gasraum nur 0·6 Volt, für H_2^+ gemäss der Gleichung:

$$H_2^+ \longrightarrow H^+ + H = 2{\cdot}5 \text{ Volt.}$$

[1]) VAN ARKEL und DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, S. 35, 112, 149. 1931.

In beiden Fällen befindet sich unter den Dissoziationsprodukten atomarer Wasserstoff. Während aber im ersten Falle die Energiedifferenz zwischen atomarem und ionisiertem Wasserstoff sehr gering ist, beträgt sie im zweiten Falle 15·4 Volt = 354 kcal (Gasraum). Während im ersten Falle eine direkte Reaktion zwischen H^- und dem elektronenaffinen Äthylen[1]) unwahrscheinlich ist, erscheint im zweiten Falle eine Reaktion zwischen einem negativen Äthylenion und einem positiven Wasserstoffion durchaus wahrscheinlich, wie ich früher ausgeführt habe[2]). Wir haben es offenbar nur im zweiten Falle mit einer Ionenreaktion zu tun.

V. Experimenteller Teil.

Darstellung der Katalysatoren.

a) Alkali und Erdalkalimetalle.

Zur Entfernung von Spuren von Schwermetallen wurden die Alkalimetalle, die nach der Methode von Angerer[3]) durch Umsetzung der Chloride mit Calcium in dem Quarzgefäss der Apparatur Fig. 1 dargestellt waren, dreimal im Vakuum

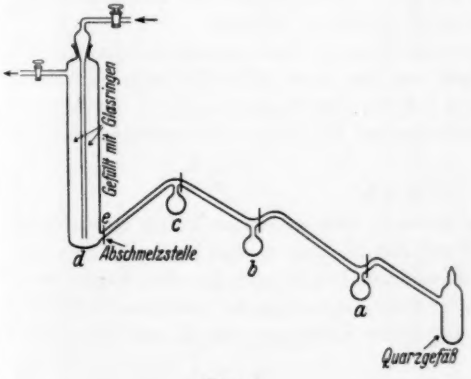

Fig. 1.

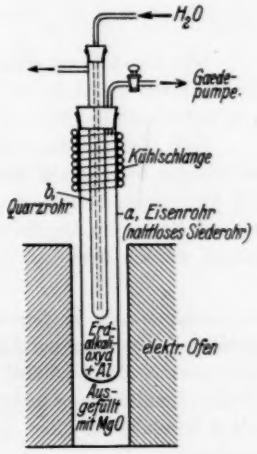

Fig. 2.

sublimiert, zuerst nach *a*, dann *b*, dann nach *c*, zum Schluss in die mit Quarzringen gefüllte Vorlage *d*; nun wurde bei *e* abgeschmolzen, *d* stark gekühlt, mit flüssigem trockenem Ammoniak gefüllt und dieses alsdann nach Herstellung der blau gefärbten Lösung verdampft; das Alkalimetall blieb nach dem Verdampfen

[1]) L. B. Loeb, Phil. Mag. (6) **43**, 229. 1922. Handb. d. Physik **22**, 375. 1926. [2]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **118**, 210. 1925. [3]) Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik **1**, 343. 1926.

und Evakuieren als feiner Niederschlag an den Wänden und auf den Ringen zurück. Das Natrium wurde als solches, ohne Anwendung von Calcium sublimiert (Natrium purissimum Merck). Die für die Versuche benötigten Erdalkalimetalle wurden im Vakuum bei etwa 800° in der Apparatur Fig. 2 sublimiert. Hier ist *a* ein Zylinder aus blankem Eisen, *b* ein innen mit Wasser gefülltes Quarzrohr, auf dessen unteren Teil sich die Erdalkalimetalle niederschlugen.

Sie wurden nach Lösen in trockenem Ammoniak in der oben beschriebenen Weise in feinverteilten Zustand übergeführt.

b) Kupfer, Silber, Rhenium und die Metalle der 8. Gruppe.

Diese Elemente wurden in feinverteilter Form durch Reduktion ihrer Oxyde, Nitrate und Carbonate mit Wasserstoff bei geeigneten Temperaturen und Zeiten erhalten, und zwar: *Cu* aus basischem $CuCO_3$ bei 200° in 25 Stunden, *Ag* aus $AgNO_3$ bei 240° in 12 Stunden, *Re* aus Kaliumperrhenat bei 600° in 6 Stunden (das Salz war etwas eisenhaltig, seine Aktivität wurde auch von TROPSCH gemessen, vgl. Tabelle 3), *Fe* wurde aus Ferrihydroxyd bei 500° in 12 Stunden reduziert, *Co* aus basischem $CoCO_3$ Merck bei 400° in 8 Stunden, *Ni* aus *α*) Dimethylglyoximnickel bei 300° in 11 Stunden, *β*) technischem Nickelcarbonat bei 500° in 8 Stunden in Aluminiumrohr. *Pd* wurde dargestellt nach der Methode von JANNASCH und BETTGES[1]). *Pt* dargestellt nach LOEW[2]).

c) *Cr*, *Mn*.

Die Darstellung erfolgte bei *Cr* aus dem Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers im höchsten Vakuum bei 400°. Das Amalgam war durch Elektrolyse von sublimiertem $CrCl_3$ (*Fe*-Gehalt 0·03%) erhalten worden.

Das *Mn* war durch Umsetzen von 3%igem Natriumamalgam mit $MnCl_2$ in wässeriger Lösung als Amalgam erhalten, das dann durch Erhitzen im Vakuum bei 400° einen brauchbaren Kontakt lieferte. Das Manganamalgam enthielt 3 mg *Fe* auf 100 g, die für die starke Aktivität des Kontaktes nicht verantwortlich gemacht werden können.

d) Zink.

Zink wurde in feinverteiltem Zustand teils nach der früher beschriebenen Methode[3]) aus reinstem Zinkchlorid mit *Mg* erhalten; es war in dieser Form praktisch inaktiv (in der Tabelle 3 mit *α* bezeichnet), teils nach der oben beschriebenen Amalgammethode; es zeigte in letzterer Form ganz schwache Aktivität (in Tabelle 3 mit *β* bezeichnet). Das Amalgam war durch Erwärmen von *Zn* und *Hg* erhalten worden.

Als Hydrierungsapparatur wurde die schon früher beschriebene Form benutzt[4]); nur waren die Büretten mit Wassermänteln versehen, durch die beständig Wasser von 20° C zirkulierte. Die Katalysatormenge betrug in allen Fällen 1 g; die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1 cm^3/min. In der Tabelle 3 geben die Zahlen in der

---

[1]) P. JANNASCH und W. BETTGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2210. 1904. C. PAAL und C. AMBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1388. 1905. [2]) O. LOEW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 289. 1890. [3]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **118**, 208. 1925. [4]) O. SCHMIDT, Z. physikal. Ch. **118**, 207. 1925. Als Trockenmittel verwendet man zweckmässig Chlorcalcium.

Tabelle 3. Hydrierung von Äthylen mit feinverteilten Metallen.

Temp.	Natrium		Kalium	Rubidium	Caesium		Kupfer	Silber	Calcium	Strontium	Barium
in °C	50·8	47·4	44·5	40·0	40·0	44·5	41·6	47·3	44·2	47·3	47·3
a) Mittlere Temperaturen.											
20	0	0	0	1·75	2·3	0	7·8	0	1·3		
50		0	0	3·3	9·6	3·3	14·6	0	0·6		
75		0							3·5		
100	0	0 (90°)	0	2·7	18·7	19·5	98·2	0	2·3	0	4·3 9·9
125							98·2		11·3		
150	0		0			79·0	98·2 (140°)	0	41·0	13·8	63·2 64·5
175									99·0		
200						87·0			76·0	78·2	85·7

Temp.	Zink		Chrom	Mangan	Rhenium		Eisen	Kobalt	Nickel	Palladium	Platin
in °C	44·4 α	44·2 β	40·0	44·2	44·2	44·5	44·5	46·4	etwa 43 α		
20	0 0	1	100 100	100	2·2		1·5	—	100		
50	0 2·0	1·7	100 100	100	3·7		7·2	98·0	97 (20°)		
100	1·6 0·8	2·7	100		24·3	8·9	54·6	98·0	98·4		
150	0·8				81·0	41·9	82·3	98·3	98		
200									98		
b) tiefe Temperaturen.											
									46·4 β	43·5	42·7
— 80									99·0	93·0 (— 90°)	100 (— 70°)
— 50									98·0	93·6	99
— 20									98·2	98·0	
± 0									100·0	98·4	100

ersten Zeile unter dem Namen des Elementes den Gehalt des Ausgangsgases an Äthylen an; der Rest ist bis auf etwa 4% Wasserstoff; die darunter stehenden Zahlen geben den Umsatz in Prozenten an.

Aus den in Tabelle 3 enthaltenen Versuchsergebnissen geht hervor: Durch besonders grosse Aktivität sind die Elemente *Cr*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Pd* und *Pt* ausgezeichnet. Eisen zeigt, wie schon früher betont, eine verhältnismässig geringe Aktivität[1]). Die Reaktionsfähigkeit der feinverteilten Metalle *Ni*, *Pd*, *Pt* ist überraschend gross: Schon bei $-80°$ findet bei der angewandten Strömungsgeschwindigkeit ein praktisch quantitativer Umsatz statt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Frage, welche Elemente Hydrierungskatalysatoren in feinverteiltem Zustand sind, an der Hydrierung des Äthylens bei mässigen Reaktionsbedingungen $t = 0°$ bis 200° C, $p = 1$ Atm. geprüft. Es zeigte sich, dass es zwei Klassen von Hydrierungskatalysatoren gibt, für die der Mechanismus der Wasserstoffaktivierung ganz verschieden ist.

2. Die Elemente der ersten Klasse stehen auf oder in der Nähe der Maxima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve. Es sind die Elemente der Alkalien und alkalischen Erden; in der Reihe der Alkalien ist die Aktivität um so grösser, je grösser das Atomvolumen ist. Die Aktivität dieser Elemente ist im günstigsten Falle mittelmässig; die Austrittsarbeit ist klein; sie bilden leicht Hydride, in denen der Wasserstoff die Funktion eines negativen Ions hat, das im Kristallgitter vagabundiert.

3. Die Elemente der zweiten Klasse stehen auf den Minima der grossen Perioden der Atomvolumenkurve: Es sind die typischen Hydrierungskatalysatoren, die Elemente der Eisen- und Platingruppe und das Kupfer, ferner Chrom, Mangan, Rhenium. Die Aktivität dieser Elemente ist im allgemeinen in der gleichen Gruppe um so grösser, je kleiner ihr Atomvolumen ist. Die Austrittsarbeit ist gross. Die hierhergehörigen Elemente sind im Gegensatz zu den der ersten Klasse angehörenden Lückenelemente. Die Elemente dieser Klasse können unter mässigen Bedingungen mit freiem Wasserstoff in kompakter Form keine Hydride bilden; sie geben mit Wasserstoff feste Lösungen, in denen positive Wasser-

[1]) O. Schmidt, Z. physikal. Ch. **118**, 205ff. 1925.

stoffionen vorhanden sind. Im Gegensatz zur ersten Klasse enthält diese keine einwertigen Elemente, die Ionenfelder sind stark.

4. Die Aktivierung des Wasserstoffes führt in der ersten Klasse primär zur Bildung von H^-, in der zweiten von H_2^+, die beide wenig beständig sind und noch weiter umgewandelt werden können.

5. Es ist wahrscheinlich, dass die Hydrierung in der ersten Klasse eine Reaktion zwischen atomarem Wasserstoff und Äthylen, in der zweiten Klasse eine Ionenreaktion zwischen negativ geladenem Äthylen und positiven Wasserstoffionen ist.

6. Ob die seltenen Erden Hydrierungskatalysatoren in obigem Sinne liefern, wird noch geprüft.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

XII. Über die Umwandlung von Stärkepräparaten mit Kartoffelstärkespektrum (*B*-Spektrum) in solche mit Weizenstärkespektrum (*A*-Spektrum) und umgekehrt[1]).

Von

J. R. Katz und **J. C. Derksen.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 32.)

Je nach der Temperatur, bei der man eindunstet, scheidet sich aus einer konzentrierten Lösung von löslicher Stärke eine Substanz mit *A*- oder mit *B*-Spektrum ab (lösliche Stärke aus Kartoffelstärke).

1. Einleitung.

Je nach der Pflanze hat die native Stärke bekanntlich ein *A*- (Weizen-), ein *B*- (Kartoffel-) oder ein Zwischenspektrum (*C*-Spektrum)[2]). Wovon hängt es ab, ob eine gegebene Stärkeart das eine oder das andere Röntgenspektrum aufweist? Das Symbatgehen von Röntgenspektrum und elektrochemischen Eigenschaften des Amylopektins macht die Entscheidung besonders schwierig[1]).

Es wurde in der VIII. Abhandlung[3]) gezeigt, dass Erythrosubstanzen (Stärkepräparate, welche sich mit Jod färben) je nach den Umständen — die vorläufig nicht bekannt waren — in einer Modifikation mit *A*- oder in einer Modifikation mit *B*-Spektrum auftreten können.

Wir bringen in der vorliegenden Abhandlung den Nachweis, dass auch Stärkepräparate, welche mit Jod die typische Blaufärbung geben, je nach den Umständen mit *A*- oder mit *B*-Spektrum kristallisieren, und zwar unter Umständen, die man beherrschen kann. Bei gegebener Konzentration der Lösung ist das abhängig von der Temperatur, bei welcher die Stärke auskristallisiert.

[1]) Siehe XI. Abhandlung dieser Reihe: M. Samec, J. R. Katz und R. Klemen, Z. physikal. Ch. (A) **163**, 291. 1933. [2]) St. v. Náray-Szabó, Lieb. Ann. **465**, 299. 1928. J. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37, 90. 1930. (I. und V. Abhandlung dieser Reihe.) [3]) VIII. Abhandlung: M. Samec, J. R. Katz und J. C. Derksen, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 324. 1932.

2. Das Gelatinieren von Stärkesolen beruht auf Auskristallisieren.

Im Juni 1931 wurde von uns der Nachweis geführt[1]), dass konzentrierte Gelatinelösungen beim Gelatinieren auskristallisieren. In einem dünnwandigen, beiderseits zugeschmolzenem Glasröhrchen untersucht (0·01 bis 0·02 mm Wanddicke), gibt ein konzentriertes Gelatine-Wassergemisch bei 55°, oberhalb der Gelatinierungstemperatur, ein typisches amorphes Röntgenogramm, während — nach dem Gelatinieren — bei 20° typische Kristallinterferenzen aufgetreten sind. Die Erscheinung ist reversibel, lässt sich beliebig wiederholen und bildet offenbar den Wesenskern vom Gelatinieren der Gelatine. Das Gelatinieren beruht auf der Verklebung oder Verfilzung der aus der Lösung ausgeschiedenen Kriställchen[2]).

Anschliessend haben wir dann mit ähnlicher Versuchstechnik den Nachweis geführt, dass eine solche Erklärung auch für das Gelatinieren von Stärkelösungen zutrifft. Bei 90° gibt ein Sol von löslicher Stärke[3]) (1 Teil auf 1 Teil Wasser) ein typisches amorphes Diagramm; nach dem Gelatinieren gibt das Gel ebenso typische Kristallinterferenzen[4]).

Es mag bemerkt sein, dass schon oberhalb der Temperatur, bei der das Stärke-Wassergemisch zum festen Gel erstarrt, Kristallinterferenzen nachweisbar sind; offenbar ist noch nicht genug Substanz auskristallisiert, oder ist die Verfilzung der Kriställchen noch nicht genügend vorgeschritten. Jedenfalls tun wir gut, Auskristallisieren und Verfilzung der Kristalle als verschiedene Prozesse zu betrachten. Das mit löslicher Stärke nahe verwandte Amylodextrin (nach W. Nägeli) kristallisiert zwar aus, aber gelatiniert nicht.

3. Auskristallisieren von Stärkelösung bei verschiedener Temperatur gibt verschiedene Spektra.

Bei der systematischen Weiterverfolgung dieser Erscheinungen stellte sich heraus, dass das Gemisch von löslicher Stärke[3]) und Wasser, in einer Kamera für konstant gehaltene Temperaturen untersucht, beim Auskristallisieren je nach der Temperatur ein verschiedenes Kristallspektrum aufweist. Bei niedriger Temperatur (20°) gelatiniert, wies das Gel — im dünnwandigen Glasröhrchen durchstrahlt — das Kristallspektrum der Kartoffelstärke (*B*-Spektrum) auf, bei höherer Temperatur (60°) lag ein Weizenstärkespektrum (*A*-Spektrum) vor,

---

[1]) J. R. Katz, W. F. Bon und J. C. Derksen, Rec. Trav. chim. **50**, 725, 1138. 1931. Eine zusammenfassende Darstellung erscheint in der Koll. Z. (im Druck).
[2]) Unsere Beobachtungen wurden neuerdings von O. Gerngross, K. Hermann und R. Lindemann (Koll.-Z. **60**, 276. 1932) bestätigt und erweitert. [3]) Aus Kartoffelstärke. [4]) J. R. Katz und J. C. Derksen, Rec. Trav. chim. **51**, 523. 1932.

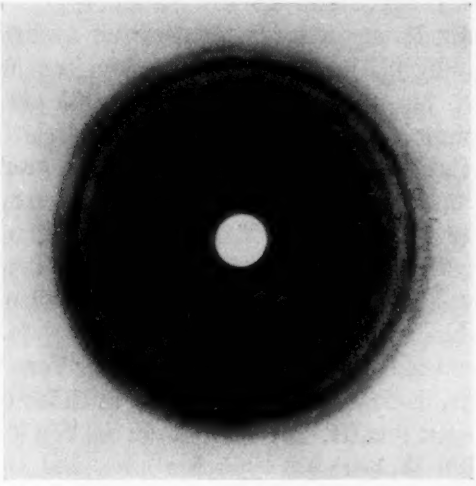

Fig. 1. Bei 20° abgeschiedene lösliche Stärke.

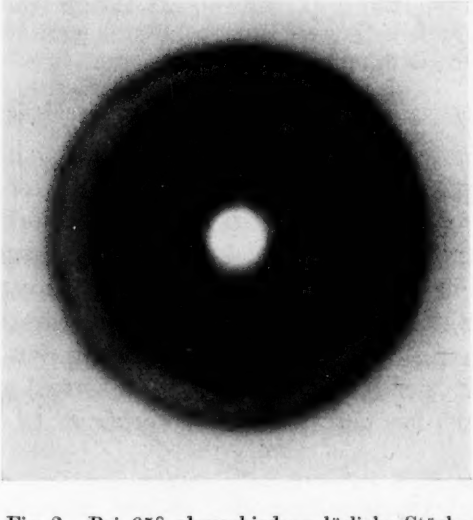

Fig. 2. Bei 65° abgeschiedene lösliche Stärke.

bei dazwischen gelegenen Temperaturen ein Misch- oder Übergangsspektrum.

Um die ausgeschiedene Substanz genauer zu charakterisieren, wurde dieselbe als feste Substanz (ohne Lösung) röntgenspektrographisch untersucht. Lösliche Stärke (Merck) wurde mit dem gleichen Gewicht Wasser auf 100° erhitzt, wobei eine ziemlich dünnflüssige, nahezu klare Lösung entsteht. Diese Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen (im Thermostaten) 24 Stunden lang aufbewahrt, damit die Gleichgewichte sich einstellen konnten; dann wurde bei der gleichen Temperatur mit einem (im Thermostaten) vorgewärmten Luftstrom zur Lufttrockne eingedampft (und zwar so, dass die sekundäre Komplikation, Verlust des Kristallwassers der Stärkekriställchen, nicht

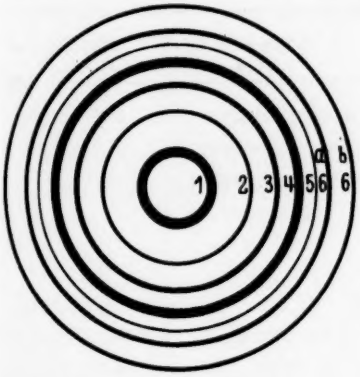

Fig. 3. Typisches *B*-Spektrum.

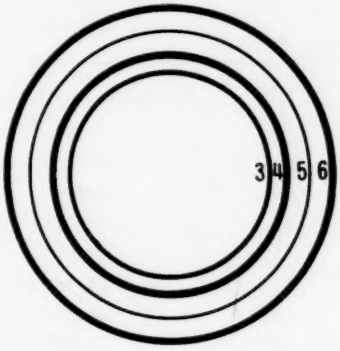

Fig. 4. Typisches *A*-Spektrum.

eintreten konnte[1])). Von diesen trockenen Stärkepräparaten wurde das Röntgenspektrum aufgenommen.

Bei Zimmertemperatur eingedampft, entsteht eine Substanz mit Kartoffelstärkespektrum (*B*-Spektrum) (Fig. 1), bei 60° oder höher eingedampft, wird eine Substanz mit Weizenstärkespektrum (*A*-Spektrum) erhalten (Fig. 2). In dieser Art gelingt es also, lösliche Stärke beliebig als eine Substanz mit *B*-Spektrum oder als eine solche mit *A*-Spektrum abzuscheiden[2]). Fig. 3 und 4 bringen *A*- und *B*-Spektra schematisch.

[1]) Der Luftstrom wurde dazu in einer Glasspirale vorgewärmt und durch eine im Thermostaten aufgehängte Waschflasche mit 65%iger Schwefelsäure geführt.

[2]) Wie Fig. 1 deutlich zeigt, ist der 1-Ring der bei 20° abgeschiedenen Substanz schwächer (in bezug auf den 4-Ring) als gewöhnlich der Fall ist. In der schematischen Fig. 3 haben wir die gewöhnliche Intensität des 1-Ringes abgebildet.

Die Temperaturgrenze, unterhalb welcher man das *B*-, oberhalb welcher man das *A*-Spektrum beobachtet, ist nicht so leicht anzugeben. Nimmt man als Charakteristikum des *B*-Spektrums die Verdopplung des 6-Ringes, als die des *A*-Spektrums den einfachen 6-Ring, dann ist bei dieser Versuchsreihe die Grenze ziemlich scharf (46° bis 48°). Achtet man aber auch auf die Intensität des 1-Ringes — beim *B*-Spektrum intensiv, beim *A*-Spektrum fehlend —, dann ist der Übergang hier eher ausgesprochen kontinuierlich (20° bis 60°). Bei dazwischen gelegenen Temperaturen entsteht ein Mittel- oder Übergangsspektrum (*C*-Spektrum[1]). Folgende Tabelle gibt die Beschreibung der Spektra, bei verschiedenen Temperaturen erhalten:

Eindunstungstemp. in Grad	6-Ring	1-Ring	Spektrum
20	2 scharfe Interferenzen	mässig intensiv	*B*-Spektrum
30	desgl.	wenig schwächer	*B*-Spektrum
40	desgl.	stärker geschwächt	„
44	desgl.	schwach	—
46	2 verschmolzene Interferenzen	„	—
48	ein einfacher Ring	„	*C*-Spektrum
50	desgl.	sehr schwach	*A*- bis *C*-Spektrum
60	desgl.	fehlt	*A*-Spektrum
80	desgl.	„	„

Da es wichtig ist zu wissen, in welchem Grade die Erscheinungen reversibel sind, haben wir die bei 20° abgeschiedene Modifikation mit *B*-Spektrum mit etwas Wasser auf 60° längere Zeit stehen lassen. Geht sie dabei in eine Modifikation mit *A*-Spektrum über? Es findet zwar ein langsamer Übergang statt, aber sogar nach 3 Wochen ist derselbe weit von vollständig. Es besteht noch immer ein Übergangs- oder Mischdiagramm von *B* und *A*.

Ebenso geht eine bei 60° mit *A*-Spektrum abgeschiedene Stärke beim Stehen unter Wasser im Eisschrank langsam in eine *B*-Modifikation über. Aber auch hier war nach 3 Wochen bloss ein Übergangs- oder Mischdiagramm aufgetreten.

Ob in diesen Fällen mechanische Gemische der beiden Kristallarten vorliegen oder Übergangszustände bzw. Mischkristalle, liess sich vorläufig nicht sicher entscheiden.

---

[1]) In dieser Versuchsreihe sieht man das *C*-Spektrum als Übergang zwischen *A*- und *B*-Spektrum auftreten.

Was den Unterschied der Modifikationen mit *A*- und *B*-Spektrum ausmacht, steht noch nicht sicher fest. Gedacht wird an eine Stereoisomerie der Stärkesubstanz (verschiedene Form des pyranoiden $C_6H_{10}O_5$-Ringes)[1]).

4. Bedeutung der verschiedenen Spektra nativer Stärkearten.

Diese Versuche mit löslicher Stärke legen die Auffassung nahe, dass die verschiedenen Stärkearten (mit *A*-, *B*- und *C*-Spektrum) entstehen, indem jede Pflanze die Stärke unter verschiedenen Umständen abscheidet, wodurch die Stärkesubstanz je nach der Pflanze in verschiedener Modifikation ausgeschieden wird[2]).

[1]) Siehe J. R. Katz und A. Weidinger, Rec. Trav. chim. **51**, 842. 1932.
[2]) Überdies dürfen wir jetzt als sehr wahrscheinlich annehmen, dass es gelingen wird, jedes Stärkepräparat, das ein *A*- oder *B*-Spektrum aufweist, in beiden Modifikationen abzuscheiden.

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „VAN 'T HOFF-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN 'T HOFF-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; F. M. JAEGER; A. SMITS; J. P. WIBAUT, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN 'T HOFF-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1934 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het VAN 'T HOFF-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1933 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „VAN 'T HOFF-Stiftung"
A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender.
J. P. WIBAUT, Schriftführer.

Bücherschau.

Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriegebieten. Herausgegeben von A. Eucken und M. Jakob.

Band I: Physikalische Arbeitsprozesse des Betriebes. 1. Teil: Hydrodynamische Materialbewegung. Wärmeschutz und Wärmeaustausch. Herausgegeben von M. Jakob. Bearbeitet von M. Jakob und S. Erk. 539 Seiten mit 287 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 52.—, geb. M. 54.—.

Im I. Abschnitt, „Hydrodynamische Materialbewegung", bezieht sich das 1. Kapitel (M. Jakob) auf „Allgemeine hydrodynamische Grundlagen der Strömung in Rohrleitungen". Es wird darin die Strömung von Flüssigkeiten mit und ohne Berücksichtigung der inneren Reibung und die Bewegung von Gasen in Rohren besprochen.

Im II. Kapitel (M. Jakob) handelt es sich um „Die Zähigkeit als hydrodynamisch massgebende Stoffeigenschaft", um ihre Messung und ihre Bedeutung bei der Strömung von Flüssigkeiten und Gasen mit einem Anhang über „Die Zähigkeit von inhomogenen Flüssigkeiten", womit kolloidale Lösungen gemeint sind.

Das III. Kapitel (S. Erk) beschäftigt sich mit der „Förderung homogener Stoffe", d. h. der Förderung von Flüssigkeiten und Gasen durch gerade Rohrleitungen, durch Krümmer, Ventile und ähnliches.

Der Gegenstand des letzten (IV.) Kapitels dieses Teiles (S. Erk) ist „Die Förderung inhomogener Stoffe", z. B. die pneumatische Förderung von Getreide.

Der II. Abschnitt, „Wärmeschutz und Wärmeaustausch", bringt in einem V. Kapitel (M. Jakob) „Die allgemeinen Grundlagen der Wärmeübertragung durch Leitung, Konvektion und Strahlung", in einem VI. Kapitel „Die für die Wärmeübertragung wichtigsten Stoffeigenschaften", z. B. Wärmeleitfähigkeit von festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen, von porösen, körnigen und faserigen Isoliermaterialien, von allen möglichen Arten von feuerfesten Stoffen. In diesem Kapitel wird ausserdem eine grosse Anzahl von Strahlungszahlen für die verschiedensten Arten von Stoffen angegeben.

Im VII. Kapitel (S. Erk) werden unter dem Titel „Den Wärmeaustausch hindernde Massnahmen (Wärmeschutz)" die verschiedenen Verfahren zur Wärmeisolation besprochen. Die Untersuchung wird auch ausgedehnt auf nichtstationäre Vorgänge, wie Auskühlen oder Wärmeverluste während der Anheizzeit.

Das Gegenstück zum Inhalt des VII. Kapitels bietet derjenige des VIII. (S. Erk) über „Den Wärmeaustausch fördernde Massnahmen", in dem die Wärmeübertragung durch Leitung, Konvektion und Strahlung bei Heiz- und Kühlanlagen behandelt wird. —

Aus dieser Inhaltsübersicht geht schon hervor, dass der Inhalt dieses Bandes nicht etwa nur eine physikalische Hydrodynamik und eine physikalische Darstellung der Vorgänge bei der Wärmeübertragung ist: der Schwerpunkt liegt bei den technischen Aufgaben, die in dieses Gebiet fallen. Man kann aber diese Aufgaben, die den Bedürfnissen der Technik entnommen sind, und ihre technische Lösung nicht

gründlich behandeln, wenn man nicht ihre physikalischen Grundlagen auseinandersetzt; sonst kommt man zu einer reinen Empirie bzw. zu Faustregeln, die gerade dann versagen, wenn es sich um neue Aufgaben, für die die früheren Erfahrungen nicht ausreichen, handelt. Es ist demnach sehr richtig, dass den physikalischen Grundlagen in diesem Band ein weiter Raum zugewiesen wurde. Sicherlich ist dieser Teil besonders geeignet, denjenigen, der in der Praxis mit Strömungs- und Wärmeübertragungsvorgängen zu tun hat, in die Grundlagen dieser Vorgänge einzuführen und ihm damit das Rüstzeug für alle möglichen an ihn herantretenden Aufgaben zu liefern.

Vielleicht besitzt der normal ausgebildete Chemiker nicht immer die für diesen Teil erforderlichen mathematischen Kenntnisse. Er wird aber doch auf seine Kosten kommen. Denn der Band enthält ausser vielen Beziehungen, die sich direkt verwenden lassen, eine Fülle von experimentellem Material, von Erfahrungen und von Zahlen, die das Ergebnis ausgedehnter Messungen und für die Praxis ausserordentlich wichtig sind. Der mehr theoretisch Vorgebildete und Veranlagte wird sich freuen, hier die Theorie im Zusammenhang mit technischen Problemen behandelt zu sehen.

Band I. 2. Teil: Mechanische Materialtrennung. Herausgegeben von A. Eucken. Bearbeitet von C. Naske, H. Madel, W. Siegel. 385 Seiten mit 246 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Was dieser Band will, zeigt wohl am besten wieder ein Auszug aus dem Inhaltsverzeichnis.

Kapitel IX (C. Naske) „Zerkleinerung fester Materialien (Brechen und Mahlen)": Vorbrecher, d. h. Brecher, die die Aufgabe haben, z. B. grosse Steinblöcke, wie sie aus den Steinbrüchen kommen, zu zerkleinern, Schroter, die das verhältnismässig grobe Material, das aus den Vorbrechern hervorgeht, zu kleineren Stücken zerbrechen, und endlich Mühlen, die das Schrot zu Pulver vermahlen.

Kapitel X (H. Madel und C. Naske) „Materialtrennung unter Ausnutzung der Schwerkraft". Es handelt sich im wesentlichen um zwei Methoden, 1. um die „Trennung eines Stoffgemenges in Stromapparaten und Windsichtern nach Korngrösse (Klassieren)", teils in Sieben, beweglichen Rosten und ähnlichem, teils unter Verwendung von Wasser- und Luftströmung und 2. um die „Trennung eines Stoffgemenges nach Stoffarten", teils durch Waschen und Schlemmen, teils durch strömendes Wasser auf schwach geneigter Unterlage, teils in einem Luftstrom.

Kapitel XI (W. Siegel) „Filtration": Durchfluss durch Körnerhaufwerke (lose Schüttungen), Filtration unter Bildung von Filterkuchen (industrielle Filtration), Filtration durch zusammenhängende poröse Körper (Filter mit mehr oder weniger kleinen Poren).

Kapitel XII (H. Madel) „Zentrifugieren": Alle möglichen Zentrifugen, die Körper von verschiedener Dichte voneinander trennen; bekanntestes Beispiel die Milchzentrifuge.

Kapitel XIII (H. Madel) „Entstaubung mit Hilfe von Massekräften". Hier werden die verschiedenen Verfahren zur Abscheidung von Staub besprochen, bei denen entweder die Schwerkraft ausgenutzt oder Filter, Zentrifugen oder auch Wasser zur Abscheidung verwendet werden. —

Diese Zusammenstellung zeigt unmittelbar, dass dieser Band vorzugsweise technische Verfahren enthält, wie sie in der chemischen Industrie eine grosse Rolle spielen. Trotzdem die einzelnen Kapitel dieses Bandes von drei verschiedenen Verfassern bearbeitet sind, scheint mir die Bearbeitung doch sehr gleichmässig zu sein. Überall sind die allgemeinen Gesichtspunkte klar hervorgehoben. In vielen Fällen ist sogar versucht, eine mathematische Theorie der Vorgänge zu geben, die aber in den meisten Fällen nicht über einen stark schematisierten Ansatz hinauskommt — die Bedingungen sind ja viel zu verwickelt, um eine einfache mathematische Behandlung zuzulassen. Immer sind die physikalischen Vorgänge wenigstens qualitativ an der Hand von schematischen Abbildungen erklärt; das trägt dann auch wesentlich zum Verständnis der vielen Zeichnungen von ausgeführten Maschinen bei.

Der Inhalt dieses Bandes liegt dem Physiker ziemlich ferne und wird wohl auch dem Chemiker, der eben die Hochschule verlassen hat, ziemlich ferne liegen. Aber gerade deshalb hat der Chemiker und in gewissem Masse auch der Physiker, der sich in der Industrie betätigen will, allen Grund, sich mit dem Inhalt dieses Bandes zu befreunden. Ich bin sicher, dass der Chemiker und der Maschineningenieur, der eine Neuanlage zu projektieren oder eine vorhandene neuzeitlich zu gestalten hat, in dem Bande eine Menge von Erfahrungen finden wird, die ihm ein unerfreuliches Durchsuchen einer schwer zugänglichen Literatur und einer Menge von Firmenkatalogen erspart.

Band II. Physikalische Kontrolle und Regulierung des Betriebes. 4. Teil: Physikalisch-chemische Analyse im Betrieb. Herausgegeben von A. Eucken. Bearbeitet von P. Gmelin, H. Grüss, H. Sauer, J. Krönert. 388 Seiten mit 224 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 38.—.

Der Band beginnt mit einem einleitenden Kapitel XIV von P. Gmelin „Allgemeines über die physikalisch-chemischen Analysenverfahren" und zerfällt in zwei grosse Teile „Rein physikalische Analysenverfahren" und „Physikalische Analysenverfahren mit Zuhilfenahme chemischer Reaktionen".

A. Rein physikalische Analysenverfahren.

Kapitel XV (P. Gmelin): „Mechanische Methoden". Dichtemessung und Dichteregistrierung von Gasen. Gasanalyse auf Grund von Schallgeschwindigkeitsmessungen. Zähigkeitsmessungen und Zähigkeitsschreiber.

Kapitel XVI (P. Gmelin und H. Grüss): „Thermische Methoden". 1. Abtrennung einzelner Bestandteile einer Mischung durch Absorption, Kondensation oder Verdampfung. 2. Technische Gasanalyse durch Messung des Wärmeleitvermögens.

Kapitel XVII (P. Gmelin und H. Sauer): „Optische Methoden". Verwendung der Absorption von Wärmestrahlen (ultraroten Strahlen). Verwendung von sichtbaren und ultravioletten Strahlen (refraktometrische und interferometrische Messungen, Messungen der Strahlungsintensität, Farbmessungen, objektive Messung der Intensität des absorbierten Lichts mit spektraler Zerlegung, Emissions-Spektralanalyse).

Kapitel XVIII (P. Gmelin und J. Krönert): „Messung elektrischer Konstanten". 1. Elektrolytische Potentiale (Ionen- insbesondere Wasserstoffionenkonzentrationen). 2. Elektrolytische Leitfähigkeit. 3. Dielektrizitätskonstante.

Kapitel XIX (P. Gmelin): „Magnetische Methoden". Magnetische Analysen und ihre Grundlagen. Registriereinrichtungen der magnetischen Waage.

B. Physikalische Analysenverfahren mit Zuhilfenahme chemischer Reaktionen.

Kapitel XX (P. Gmelin): „Methoden, die auf Volumenänderungen durch eine chemische Reaktion beruhen."

Kapitel XXI (P. Gmelin): „Messung des Temperatureffektes der Wärmetönung bei einer Reaktion." Es handelt sich in diesem Kapitel in erster Linie um den Nachweis von brennbaren Gasen in Luft unter Verwendung von Katalysatoren.

Kapitel XXII (P. Gmelin): „Erzeugung von Farbänderungen oder Trübungen durch eine chemische Reaktion." Messung der Farbkonzentration oder Färbung nach der Reaktion mittels Absorption von Wärmestrahlen oder Lichtstrahlen. Automatische Titration.

Dieser Band hat mir besonders gut gefallen. Sicherlich liegt das zum Teil daran, dass der Inhalt gerade für den Physiker von besonderem Interesse ist. Es muss jeden Physiker mit Genugtuung erfüllen, zu sehen, in welchem Masse einfache physikalische Messmethoden in die chemische Industrie eingeführt und für ihre Zwecke umgebildet worden sind. Diese Umbildung besteht in vielen Fällen darin, dass die Messverfahren für einen fortlaufenden Betrieb selbsttätig gemacht und mit Schreibvorrichtungen versehen wurden. Die fortdauernde Betriebskontrolle, die auf diese Weise zu erzielen ist, war vor ungefähr 20 Jahren fast vollkommen unbekannt; heute kann man sich die chemische Technik kaum mehr ohne dieselbe denken. Ihre Einführung ist wohl zum grossen Teil der Badischen Anilin- und Sodafabrik (bzw. I. G. Farbenindustrie A.-G.) und ihren Mitarbeitern zu verdanken, die auch die Hauptbeiträge zu diesem Bande geliefert haben. Insoferne besitzt also dieser Band noch ein besonderes Gepräge.

Die Darstellung ist überall zweckmässig und klar. Die physikalischen Grundlagen werden auseinandergesetzt, meist an Hand einfacher schematischer Figuren, dann werden die ausgebildeten technischen Apparate und der Gang und die Fehlerquellen der Messung beschrieben. — Rein sprachlich sind mir an manchen Stellen recht lange Sätze aufgefallen, die ich persönlich lieber in mehrere kurze zerlegt haben würde.

Der Band ist natürlich in erster Linie als Hilfsbuch für den Physiker, physikalischen Chemiker, chemischen Ingenieur gedacht. Ich möchte es aber als „Lehrbuch" jedem Studierenden der technischen Physik oder auch der physikalischen Chemie empfehlen. Er wird darin eine Menge lernen, insbesondere aber mit Vergnügen sehen, wie wichtig manche Messmethoden, die er aus dem physikalischen Praktikum kennt, für die Technik geworden sind, und in welch hübscher Weise sie den Bedürfnissen der Technik angepasst wurden. *J. Zenneck.*

Rechenverfahren und Rechenhilfsmittel mit Anwendungen auf die analytische Chemie, von Prof. Dr. Otto Liesche. Sammlung „Die chemische Analyse", herausgegeben von W. Böttger, Bd. XXX. VIII und 202 Seiten mit 24 Figuren. Ferdinand Enke, Stuttgart 1932. Preis geh. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Der Herausgeber und der leider allzu früh verstorbene Verfasser des Buches haben das Verdienst, für ein oftmals vernachlässigtes Gebiet der praktischen analytischen Chemie, für das rationelle chemische Rechnen, eine wertvolle Anleitung

geschaffen zu haben. Wie der Verfasser betont, macht vielen Chemikern — und nicht nur Anfängern — die Aufgabe, bei einem konkreten praktischen Beispiel die zugrunde liegende einfache mathematische Gesetzmässigkeit herauszufinden, oft ungebührliche Schwierigkeiten. Referent kann dies für Chemiestudierende durchaus bestätigen.

Der Verfasser ist der Meinung, dass die mangelnde mathematische Bildung durch eine eingehendere Behandlung der niederen Analysis, der Arithmetik und Algebra, gebessert werden müsse und hält insbesondere das Ferrolsche Rechenverfahren für geeignet, den Zahlensinn zu entwickeln und hierdurch zu einer intuitiven Beherrschung des Zahlenrechnens zu führen. Der erste Teil des Buches (55 Seiten) gibt deshalb eine eingehende und klar geschriebene Darstellung des Ferrolschen Rechenverfahrens mit zahlreichen Übungsaufgaben. Ohne beharrliche Übung dürfte es freilich den meisten auch nach dieser Methode nicht möglich sein, zu einer solchen Beherrschung des Zahlenrechnens zu kommen, dass andere Rechenhilfsmittel entbehrlich werden.

Der zweite Teil (21 Seiten) bringt eine kurze Anleitung für das Rechnen mit Logarithmen, dem logarithmischen Rechenschieber und der Rechenmaschine, wobei das Grundlegende klar hervorgehoben wird.

Der dritte Abschnitt (62 Seiten) ist dem speziellen chemischen Rechnen und seiner algebraischen Formulierung vorbehalten (Gewichtsanalyse, Massanalyse, indirekte Analyse, Fehlerkritik, Analysenberechnung komplizierter Gemische, Berechnung von Gasen). Bei Besprechung der Massanalyse vermisst Referent eine klare Definition der Begriffe Äquivalentgewicht, Titer, usw. Im übrigen ist anzuerkennen, dass stets die allgemein gültige algebraische Formulierung in den Vordergrund gestellt und auf ihre Auffindung hingelenkt wird. Sehr vorteilhaft erscheint die mitgeteilte Methode, die Analysenergebnisse von Mineralien und Gesteinsgemengen rechnerisch auszuwerten, die auf eine übersichtliche bilanzmässige Zusammenstellung und gegenseitige Aufrechnung der gefundenen Äquivalente Kationen bzw. Anionen hinausläuft. Im Interesse der Einheitlichkeit sollte auch bei den Wasseranalysen die Rechnung nach Härteäquivalenten durch die Rechnung nach Äquivalenten ersetzt werden.

Sehr gut gelungen ist schliesslich die im vierten Teil (33 Seiten) gegebene Anleitung zum Benutzen von Nomogrammen und zur Konstruktion einfacher Nomogramme, was nicht verwunderlich ist, da der Verfasser des Buches sich bereits durch zahlreiche Veröffentlichungen um die Einführung dieses zeit- und energiesparenden Hilfsmittels für Reihenuntersuchungen verdient gemacht hat.

H. Töpelmann.

Kettenreaktionen, von Claus Clusius. Fortschritte der Physik, Chemie und physikalischen Chemie, Bd. XXI, Heft 5. 73 Seiten. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1932. Subskriptionspreis M. 9.60, Einzelpreis M. 12.80.

Das Buch hat vier Kapitel, von denen Kapitel 1 der Einführung gewidmet ist. Es werden zunächst die Eigenschaften und Kennzeichen von Kettenreaktionen besprochen. Hieran schliesst sich eine kurze theoretische Behandlung dieser Reaktionen an. Im Kapitel 2 werden die stationären Ketten, das sind solche, die nicht in Explosionen übergehen, behandelt. Es werden zahlreiche Reaktionen und auch

experimentelle Anordnungen gegeben. Kapitel 3 enthält die Besprechung der nichtstationären Ketten. Die Theorie von SEMENOFF und die Erscheinungen der kritischen Druckgrenzen werden eingehend behandelt, auch werden wieder mehrere praktische Beispiele angegeben. Kapitel 4 bringt die Spurenreaktionen. Es werden einige Fälle positiver und negativer Katalyse kurz besprochen.

Das Büchlein ist leicht verständlich geschrieben. Man hätte vielleicht bei der Auswahl einiger Reaktionen anders verfahren können, doch muss gesagt werden, dass der Verfasser im allgemeinen in der Auswahl seines Stoffes sehr geschickt gewesen ist. Das Buch ist, zumal es noch keine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes in deutscher Sprache gibt, eine erfreuliche Bereicherung der chemischen Literatur. *H.-J. Schumacher.*

Atomic Reactions, by MICHAEL POLANYI. 63 Seiten. Williams & Norgate Ltd., 28—30 Little Russell Street, London WC 1. Preis 6 s net.

Das etwa 60 Seiten starke Buch enthält drei Kapitel. Im 1. Kapitel werden die neueren Ansichten über die Theorie chemischer Reaktionen dargelegt, im 2. Kapitel werden die Atomreaktionen, die ohne Aktivierungsenergie verlaufen, und im 3. Kapitel diejenigen, die eine Aktivierungswärme besitzen, besprochen. Da der Verfasser an der Lösung der zur Diskussion stehenden Fragen in massgebender Weise beteiligt ist, ist es verständlich, dass alles Wesentliche trotz des geringen Umfanges des Buches gesagt ist. Die Darstellung ist einfach und klar. Das Studium des Buches kann jedem, der reaktionskinetisch interessiert ist, auf das wärmste empfohlen werden. *H.-J. Schumacher.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.